

GENERAL LIBRARY  
FEB 7 1917

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

Ausgegeben am 2. August 1917. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.



## Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
WILHELM BACHMANN: Über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur. Mit 16 Figuren im Text. (3. März 1917) . . . . .	1
WILHELM BACHMANN: Zur Kenntnis des Berlinerblau-Hydrosols. (3. März 1917) . . . . .	77
W. EITEL: Über Vielstoffsysteme. Mit 36 Figuren im Text. (16. April 1917) . . . . .	95
I. M. KOLTHOFF: Die Titrierung der Kohlensäure und ihrer Salze. Mit 1 Figur im Text. (27. April 1917) . . . . .	143
Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „VAN'T HOFF-Stiftung“	159

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

Kommission der VAN'T HOFF-Stiftung: Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der VAN'T HOFF-Stiftung zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie. (9. Juni 1917.)

S. KYROPOULOS: Berichtigung zur Arbeit: Zur Unterscheidung der Aggregatzustände verschiedener  $\text{SiO}_2$ -Arten mittels ihrer Röntgenstrahlen-Interferenzbilder. (30. Juni 1917.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

#### Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 2. August 1917.

	Seite
WILHELM BACHMANN: Über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur. Mit 16 Figuren im Text. (3. März 1917) . . . . .	1
WILHELM BACHMANN: Zur Kenntnis des Berlinerblau-Hydrosols. (3. März 1917) . . . . .	77
W. EITEL: Über Vielstoffsysteme. Mit 36 Figuren im Text. (16. April 1917) . . . . .	95
I. M. KOLTHOFF: Die Titrierung der Kohlensäure und ihrer Salze. Mit 1 Figur im Text. (27. April 1917) . . . . .	143
Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „VAN'T HOFF-Stiftung“	159

#### Heft 3.

Ausgegeben am 11. September 1917.

ERNST JÄNECKE: Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. I. Mit 10 Figuren im Text. (10. Februar 1917) . . . . .	161
ERNST JÄNECKE: Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. II. Mit 30 Figuren im Text. (10. Februar 1917) . . . . .	176
F. W. SJÖSTRÖM. Über Zinkperhydrat. (3. Mai 1917) . . . . .	247

353647

## Heft 4.

Ausgegeben am 25. September 1917.

	Seite
KONR. SCHAEFER und FR. HEIN: Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Mit 3 Figuren und 21 Kurven- tafeln im Text. (14. Mai 1917) . . . . .	249
A. ROSENHEIM und J. JAENICKE: Zur Kenntnis der Iso- und Heteropoly- säuren. XV. Mitteilung . . . . .	304
D. BALAREW: Ein Hydrat eines Salzes, welches sich aus dem Lösungs- wasser bei Erhöhung der Temperatur abscheidet. (24. April 1917) .	355

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 100.



## Über Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur.

VON WILHELM BACHMANN.

Mit 16 Fig. im Text.

### Inhaltsübersicht.

Einleitung S. 1. — Methoden und Theorie S. 6. — J. M. VAN BEMMELENS Forschungen S. 7. — Die ZSIGMONDYSche Theorie der Entwässerung S. 9. — Technik S. 13. — A. I. Die Benzol- und Alkoholzyklen der Gelatine S. 16. — Gelatine-Benzolgel I B S. 17. — Gelatine-Benzolgel II B S. 19. — II. Die Gelatine-Alkogeale III A<sub>20</sub> und III A<sub>30</sub> S. 22. — Gelatine-Alkogeal IV A, Einfluß der Gelatinesorte S. 27. — Gelatine-Alkogeale V A und VI A S. 27. — III. Der ultramikroskopische Befund S. 29. — Zusammenfassung der an den Gelatine-Alko- und Benzolgelen erhaltenen Versuchsergebnisse S. 30. — IV. Folgerungen bezüglich der von O. BÜTSCHLI behaupteten „Wabenstruktur“ der Gelatinegallerten S. 31. — B. Wässerungsisotherme und Wasserzyklus der Kokosnußkohle S. 32. — C. Dampfspannungsisothermen anderer Körper mit Gelstruktur S. 38. — Der Permutit S. 38. — Der Hydrophan S. 40. — Allgemeine Zusammenfassung S. 42. — Anhang: Die Versuchssubstanz. Bereitung der Versuchssubstanz und ihre Eigenschaften S. 44. — Volumkontraktion der Gele S. 45. — Das Hohlraumvolumen der gehärteten Gelatinegele S. 50. — Beschreibung des Apparates und der Arbeitsmethode S. 50. — Tensionstabellen S. 53. — Tabelle der Kapillarradien von ANDERSON S. 55. — Protokolle S. 56.

### Einleitung.

Die Kenntnis der Gallert- und Gelstrukturen ist von großer Wichtigkeit für die Lösung zahlreicher den verschiedensten Gebieten der Naturforschung entspringender Fragen.

Wie notwendig der Biologe zur Beurteilung der Morphologie und Physiologie der Zelle eine theoretisch und experimentell begründete Vorstellung vom Bau der Gallerten braucht, das beweisen die Arbeiten so hervorragender Forscher wie NÄGELI<sup>1</sup> und BÜTSCHLI<sup>2</sup>, die fast eine Lebensaufgabe in der Erforschung der Gallertstrukturen erblickt haben.

<sup>1</sup> Vgl. u. a. K. v. NÄGELI, Theorie der Gärung, München 1879; Die Stärkekörner, 1858 und S. SCHWENDENER, Das Mikroskop, Leipzig 1877 (2. Aufl.).

<sup>2</sup> O. BÜTSCHLI, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898. Ausführliche Literaturübersicht der BÜTSCHLISchen Forschungen in „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten“, Verhandl. d. Heidelberger Naturhist.-Med. Vereins, N. F. VI (1900), 344/45.

Gleichfalls interessiert zeigen sich die Physiker an der räumlichen Struktur und den sonstigen Eigenschaften der Gele. Hat sich doch bereits BREWSTER<sup>1</sup> vor nahezu 100 Jahren eingehend u. a. mit den optischen Verhältnissen eines im Pflanzenreich vorkommenden sehr porösen Kieselsäuregels, des Tabaschirs<sup>2</sup>, befaßt und auch seine anderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere die mit seiner Porosität zusammenhängenden optischen Phänomene, studiert. Von einer Reihe späterer Forscher sehen wir die Untersuchungen BREWSTERS auch an künstlichen Gelen der Kieselsäure fortgeführt und erweitert.

Nicht minder bedeutungsvoll ist die Kenntnis der Gelstrukturen vor allem für die Erklärung vieler dem Chemiker begegnender Erscheinungen. In der analytisch-chemischen Praxis treten manche zu verarbeitenden Niederschläge in gallertiger Form auf und erschweren in diesem Zustande außerordentlich ihre Reinigung. Das Auswaschen der in solchen Niederschlägen vorhandenen Elektrolyte bereitet erhebliche Schwierigkeiten und ist vielfach nicht einmal bis zur praktischen Vollkommenheit durchführbar. Es haben sich rein empirisch Methoden herausgebildet, welche entweder die gänzliche Vermeidung solcher Niederschlagsformen oder doch deren leichtere Auswaschbarkeit anstreben. Immer handelt es sich in solchen Fällen, wo dieses Ziel erreicht wird, um eine Strukturvergrößerung, die durch besondere Behandlung in dem gallertigen Niederschlag herbeigeführt wird, oder um einen mehr oder weniger vollständigen Übergang aus dem kolloiden in den mikrokristallinen Zustand. Beide Vorgänge sind mit einer Veränderung der räumlichen Struktur solcher Gallerten verknüpft, welche eine Verminderung ihrer Absorptionsfähigkeit für die auszuwaschenden Elektrolyte zur Folge hat; damit ist dann eine wesentliche Fehlerquelle in der Analyse ausgeschaltet.

Viele Jahre beschäftigte sich ferner VAN BEMMELEN<sup>3</sup> mit der Untersuchung der Hydrogallerten und -gele des Eisenoxyds, des

<sup>1</sup> BREWSTER, *Phil. Trans.* (1819), 283; *Edin. Journ. of Science* 16 (1828), 285; *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* 29 (1820), 411; 52 (1828), 412.

<sup>2</sup> Gewonnen aus den Internodialhöhlen der Halme von *Bambusa arundinacea* als durchsichtige Flüssigkeit, die bei Wasserverlust zuerst gallertig und schließlich fest wird.

<sup>3</sup> J. M. VAN BEMMELEN, *Die Absorption*, Dresden 1910, Th. Steinkopff. Gesammelte Abhandlungen VAN BEMMELENS. *Z. anorg. Chem* 13 (1897), 233ff.; 18 (1898), 14 und 98.



Kupferoxyds, der Zinnsäure, vor allem aber der Kieselsäure. Letztere stellt eine Art Paradigma für eine große Zahl anderer anorganischer Gallerten und Gele dar. Sie hat sich als ein wertvolles Studienobjekt für die Erforschung der vielseitigen Eigenschaften und Erscheinungen der Gallerten erwiesen. VAN BEMMELEN vermochte an sehr umfangreichem Versuchsmaterial den Beweis zu erbringen, daß ein etwaiges quantitatives Zusammentreffen des Wassergehaltes solcher Kieselsäuregallerten mit dem für ein bestimmtes Hydrat stöchiometrisch zu fordernden  $H_2O$ -Gehalt (in den Knickpunkten seiner Diagramme) weniger häufig ist, als das Gegenteil: nämlich das Vorhandensein eines ganz beliebigen Wassergehaltes in den ausgezeichneten Punkten der Diagramme.<sup>1</sup> Damit lieferte er zugleich die Grundlage für eine Vorstellung von der Art der Wasserbindung in den Gallerten: er dachte sich dieselbe auf das innigste mit der räumlichen Struktur der Gele verknüpft, die er anfänglich in Anlehnung an von NÄGELI als aus Micellen aufgebaut ansah, an deren Oberfläche und in deren Inneren das Gelwasser „absorbiert“ festgehalten wird; später verließ er diesen Standpunkt NÄGELIS und nahm BÜTSCHLIS Anschauung vom inneren Bau der Gallerten an, der als Formelemente Waben voraussetzt.

Die neuere Agrikulturchemie wendet gleichfalls der Gelstruktur eine erhöhte Aufmerksamkeit zu. Enthält doch die Ackererde bekanntlich zahlreiche Stoffe von Gelnatur, die wesentlich mit am Basenaustausch im Boden beteiligt sind. Absorption und Austausch stehen in inniger Beziehung zu der räumlichen Struktur jener Bodenkolloide, so daß also auch die Agrikulturchemie ein Interesse an der Aufklärung des Gelbaues hat.

Vor Erfindung der Ultramikroskopie waren es zumeist Biologen, die entweder rein theoretisch oder auch auf mehr oder weniger experimenteller Grundlage zu bestimmten Vorstellungen über die räumliche Struktur der Gele gelangten. Zwei dieser Forscher, deren Ansichten sich in der Folgezeit als von nachhaltigem Einfluß erwiesen, sind bereits erwähnt: NÄGELI und BÜTSCHLI.

<sup>1</sup> Vgl. später Seite 7 die Besprechung der VAN BEMMELENSchen Arbeiten an der Hand des schematisierten Diagramms Fig. 1. Wenn man die VAN BEMMELENSchen Diagramme auf dieses Zusammentreffen von stöchiometrisch für bestimmte Hydrate zu forderndem Wassergehalt mit den Knickpunkten O und  $O_1$  (vgl. später S. 8) durchsieht, so erkennt man, daß nur etwa 11 Diagramme dieser Forderung annähernd entsprechen, während 17 Diagramme völlige Abweichung zeigen.

Der Botaniker K. von NÄGELI<sup>1</sup> ist der Schöpfer der sogenannten Micellartheorie. Diese nimmt an, daß Stoffe wie Eiweiß, Stärke, Zellulose beim Versuche sie zu lösen, nicht Moleküle (bzw. Ionen) in die Lösung senden, sondern „Micelle“ (Molekülgruppen) mit kristallinischem Gepräge; solche Lösungen nennt NÄGELI „Micellarlösungen“. Nach der in der Kolloidchemie gebräuchlichen Nomenklatur würde man sie gegenwärtig als Hydrosole bezeichnen. Aus den Micellarlösungen können die anisotrop gedachten Micelle geordnet zusammentreten zu kristallähnlichen, doppeltbrechenden Gebilden oder ungeordnet („baumartig“, „netzwerkartig“) zu einer isotropen Gallerte.<sup>2</sup> Hieraus ergibt sich die räumliche Struktur einer Gallerte, wie NÄGELI sie sich denkt, von selbst.

Im Jahre 1900 veröffentlichte O. BÜTSCHLI<sup>3</sup> seine „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten“. Im Verein mit den 1898 von demselben Forscher herausgegebenen „Untersuchungen über Strukturen“<sup>4</sup> (insbesondere solcher von Eiweißkörpern) beherrschten sie länger als ein Dezennium unsere Vorstellungen vom Bau und der Physik der Gallerten und Gele. Alle Erklärungsweisen, die im Laufe jener Zeit für irgendwelche Erscheinungen an Gelen und Gallerten gegeben wurden, setzten als Grundlage die Vorstellungen BÜTSCHLIS vom Bau solcher Gebilde voraus. Diese Vorstellungen gipfelten, wie erwähnt, in der Annahme einer allen derartigen Körpern eigentümlichen „Wabenstruktur“, die BÜTSCHLI bei der Untersuchung zahlreicher Repräsentanten als allen gemeinsam nachgewiesen haben wollte. Es konnte 1911 auf Grund kapillartheoretischer Betrachtungen<sup>5</sup> und mit Zuhilfenahme der Ultramikroskopie<sup>6</sup> für einige besonders wichtige Vertreter — die Gallerten und Gele der Gelatine, des Agar-Agar und der Kieselsäure — der Beweis erbracht worden, daß den von BÜTSCHLI beobachteten räumlichen Diskontinuitäten nicht die wahre feinste Struktur eines Gels

<sup>1</sup> K. v. NÄGELI, Theorie der Gärung, München 1879.

<sup>2</sup> K. v. NÄGELI, l. c., S. 126—127.

<sup>3</sup> O. BÜTSCHLI, Verhandl. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Vereins, N. F. 6 (1900), 287—348.

<sup>4</sup> Leipzig 1898.

<sup>5</sup> R. ZSIGMONDY, Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung. Z. anorg. Chem. 71 (1911), 356—377.

<sup>6</sup> W. BACHMANN, Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardiodultramikroskops. Z. anorg. Chem. 73 (1911), 125—172.



zugrundeliegt, sondern eine künstlich hervorgerufene, zum Teil sogar wandelbare gröbere Heterogenität. Das Bild dieser Heterogenität wurde von BÜTSCHLI für die ureigentliche Struktur angesehen. In Gelatinegallerten konnte es z. B. nach deren „Gerbung“ mit Alkohol und anderen wasserentziehenden Mitteln, in starren Kieselsäuregelen während des sogenannten Umschlags bemerkt werden, auf den später zurückgegriffen wird.

Die Ultramikroskopie gestattete ganz besonders die Gallertbildung selbst zu verfolgen und dadurch ein sicheres Urteil über die wahre räumliche Struktur der Gele zu gewinnen.<sup>1</sup> Derartige Untersuchungen wurden bisher an den Gelen der Gelatine<sup>2</sup>, der Kieselsäure<sup>3</sup>, der Seifen<sup>4</sup> sowie des Fibrins<sup>5</sup> durchgeführt.<sup>6</sup> Die Strukturbilder der Gelatine- und Kieselsäuregallerten erwiesen sich als vollkommen gleichartig: feinkörnig, während in Seifen- und Fibringallerten eine ultramikroskopische Faserstruktur (Nadeln, Netze) gesehen wurde. Bei sehr ähnlichen mechanischen Eigenschaften, wie sie die Gallerten besitzen, kann die räumliche Bauart derselben doch recht verschieden sein, wie man sieht.

Während es möglich ist, in verdünnteren Gallerten — allerdings nur ultramikroskopisch, nicht im gewöhnlichen Mikroskop — eine räumliche Heterogenität nachzuweisen, erscheinen konzentrierte Gallerten amikroskopisch; nur die Polarisierung des FARADAY-TYNDALLSchen Lichtkegels in ihnen läßt auf das Vorhandensein einer äußerst feinen räumlichen Struktur schließen.

Die aus manchen amikroskopischen Hydrosolen entstehenden amikroskopischen Gallerten und Gele lassen gleichfalls für sich die Vermutung einer äußerst feinen räumlichen Bauart zu. Hier ver-

<sup>1</sup> W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 143 ff.

<sup>2</sup> W. BACHMANN, l. c.

<sup>3</sup> W. BACHMANN, l. c., 159 ff.

<sup>4</sup> W. BACHMANN, *Kolloid-Z.* **11** (1912), 150ff.

<sup>5</sup> HANS STÜBEL, Ultramikroskopische Studien über Blutgerinnung und Thrombozyten. *Archiv f. d. ges. Physiologie* **156**, 361—400 (Bonn 1914).

<sup>6</sup> Vgl. ferner E. HEKMA, *Biochem. Z.* **73** (1916), 370—427, 428—453; vgl. ferner die Arbeiten P. P. v. WEIMARNS über Gallerten und Gallertstrukturen von Niederschlägen anorganischer Verbindungen, z. B. von  $\text{BaSO}_4$ -Gallerten usw. *Kolloid-Z.* **2**, 82, 200, 201; **2**, Suppl. II 56 (1907); *Kolloid-Z.* **2** (1907), 76 usw. FR. FLADE, *Z. anorg. Chem.* **82** (1913), 173; Bariummalonatgallerten. FR. FLADE, *Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung d. gesamten Naturw. zu Marburg*, Nr. 3. Februar 1914.

mag uns also die Ultramikroskopie ebensowenig wie vorher bei den konzentriertere (Gelatine-)Gallerten ein genaueres Urteil über die Feinheit der Struktur zu geben. Um über diese feinsten räumlichen Diskontinuitäten einen Anhaltspunkt zu gewinnen, müssen wir uns anderer Methoden bedienen.

### Methoden und Theorie.

Die hier zu besprechenden Methoden machen sich die Ermittlung der Dampfspannungsisothermen eines Gels zur Aufgabe. Durch Anwendung der Kapillaritätstheorie auf bestimmte ausgezeichnete Punkte einer solchen Isotherme ist es, wie ZSIGMONDY<sup>1</sup> gezeigt hat, möglich, rein rechnerisch<sup>2</sup> eine Vorstellung von den Größenverhältnissen der räumlichen Struktur eines Gels zu gewinnen. Und zwar handelt es sich hierbei zunächst um eine näherungsweise Bestimmung des Durchmessers der kapillaren Räume zwischen den Gelteilchen. Grundlage für die Berechnung bildet, wie erwähnt, die Aufnahme einer vollständigen Dampfspannungsisotherme des betreffenden Gels.

Eine Methode zur Ermittlung der Dampfdruckisothermen von Gelen hat zuerst VAN BEMMELEN ausgearbeitet. Er brachte Gelstücke, z. B. der von ihm vorzugsweise untersuchten Kieselsäure, in Exsikkatoren, die mit Schwefelsäure-Wassergemischen abnehmender Wasserdampftension<sup>3</sup> beschickt waren. Über einem Gemisch bestimmter Spannung verwahrte er die Gelprobe bei konstanter Temperatur (meist 15°) so lange, als noch Wasser von ihr abdampfte. Sank die tägliche Wasserabgabe beiläufig unter  $\pm 1$  mg, so nahm VAN BEMMELEN Gleichgewicht an und erhielt auf solche Weise durch die beiden Koordinaten: Tension und Wassergehalt des Gels (durch Wägung bestimmt) einen Punkt des in Fig. 1 in schematischer Form wiedergegebenen Druck-Konzentrationsdiagrammes. Die Gelprobe wurde nunmehr der nächstniedrigen Dampfdruckstufe ausgesetzt; nach Eintritt des Gleichgewichtes ist ein zweiter Punkt des Diagrammes ermittelt. Dieses Spiel wiederholte sich in ganz der gleichen Weise bis zur Erreichung der Dampfdruckstufe mit der Tension 0 mm (konzentrierte Schwefelsäure).

<sup>1</sup> R. ZSIGMONDY, l. c., *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 356—377.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu MINKOWSKI, *Enzyklopädie d. mathematischen Wissenschaften* V 1, Heft 4, S. 571, Leipzig 1907.

<sup>3</sup> Von der Tension des reinen Wassers bis zur Tension 0 mm der konzentrierten Schwefelsäure.



Dem eben beschriebenen Vorgang entspricht die Entwässerungsbahn  $A\beta$ ,  $A\alpha\beta$  und  $A\alpha$ . Bei der Wiederwässerung wurde die Gelprobe umgekehrt stufenweise zunehmenden Tensionen ausgesetzt, im übrigen aber genau so verfahren wie vorbeschrieben. Der Wiederwässerung entspricht der Kurvenzug  $Z\alpha$ ,  $Z\beta$ ,  $Z\gamma$ . Der Endpunkt des Prozesses war erreicht, wenn das Gel sich wieder über reinem Wasser befand (Tension 12,7 mm bei 15°).

Wenn es sich als notwendig erweist, bei der Aufnahme solcher Dampfspannungsisothermen einen etwa schädlichen Einfluß der Luft und ihrer Feuchtigkeit ganz auszuschließen, so arbeitet man zweckmäßig mit dem schon in einer früheren Abhandlung beschriebenen Vakuumapparat.<sup>1</sup> Die Gelsubstanz bleibt dann auch während der Wägung mit ihrem Dampfraum in Berührung und kann keinerlei

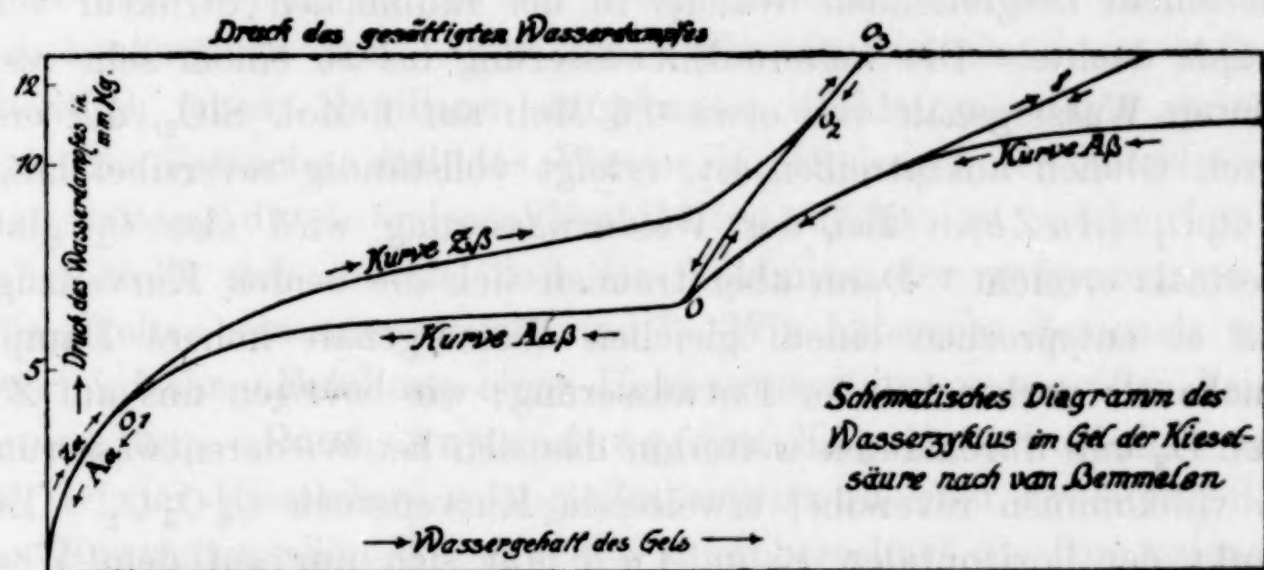


Fig. 1.

Feuchtigkeit, die bei Alkogel- und Benzolgeluntersuchungen z. B. grobe Fehler bedingen würde, aufnehmen. Ausführlicheres über die Apparatur findet sich im Anhang Seite 50.

### J. M. van Bemmelen's Forschungen.

Wir wollen eines der wichtigsten Ergebnisse von VAN BEMMELENS Arbeiten an der Hand des schematisierten Diagrammes Fig. 1 erläutern. Auf der Entwässerungsbahn  $A\beta$  befindet sich das Kiesesäuregel im Zustande einer fortschreitenden Volumkontraktion, während sein Dampfdruck kontinuierlich zu kleineren Werten

<sup>1</sup> R. ZSIEMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON, Über einen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure. Z. anorg. Chem. 75 (1912), 189—197.

abfällt. Es handelt sich wohl bezüglich Konzentration und Dampfdruck des Wassers im Gel um einen zwar während längerer Zeit stationären Zustand, nicht aber um eigentliche Gleichgewichte; dafür spricht vor allem andern, daß der Kurventeil  $A\beta$  irreversibel durchlaufen wird, und fernerhin, daß auf dieser Strecke nicht-rückgängige Änderungen im Gelbau eintreten, die sich auch äußerlich, wie erwähnt, durch stetige Volumänderungen des Gels kundgeben. Im Punkt  $O$  tritt Volumkonstanz ein, das Gel beginnt sich auf der fast horizontalen Bahn  $OO_1$  ( $Aa\beta$ ) zunehmend zu trüben, wird schließlich porzellanweiß, um gegen Ende des betrachteten Kurventeiles eine allmähliche Aufhellung bis zur glasartigen Durchsichtigkeit zu erfahren. VAN BEMMELEN nannte das Weißwerden des Gels „Umschlag“, weil er sich diese Erscheinung mit einem tiefgreifenden Wandel in der räumlichen Struktur verknüpft dachte. Die weitere Entwässerung bis zu einem sehr resistenten Wassergehalt von etwa 0.3 Mol. auf 1 Mol.  $\text{SiO}_2$ , der erst durch Glühen auszutreiben ist, erfolgt vollständig reversibel längs  $O_1O_0O_1$  ( $AaZa$ ). Bei der Wiederwässerung wird also  $O_1$  glatt abermals erreicht. Dann aber trennen sich die beiden Kurvenzüge und es entsprechen einem gleichen Wassergehalt höhere Dampfdrucke als vorher bei der Entwässerung; wir bewegen uns auf  $Z\beta$  nach  $O_2$  und durchlaufen weiterhin das sich bei Wiederentwässerung als vollkommen reversibel erweisende Kurvenstück  $O_2O_3O_2$ . Ein Punkt der horizontalen Bahn  $Aa\beta$  läßt sich nur auf dem Wege über die Wiederwässerung und darauffolgende Entwässerung längs des reversiblen Kurvenzuges  $O_3O_2O$  ( $Z\gamma$ ) erreichen. Dadurch kommt eine Hysteresis zustande, eine Art Zyklus. Dieser Zyklus  $O O_1 O_2$  ist nun von besonderer Wichtigkeit; er kann im Sinne der Pfeile beliebig oft durchlaufen werden.

Das Dampfdruck-Konzentrationsdiagramm VAN BEMMELENS lehrt uns vor allem, daß das Wasser im Gel bei abnehmendem Flüssigkeitsgehalt eine Dampfdruckerniedrigung erleidet. Für diese fand VAN BEMMELEN noch keine befriedigende Erklärung. Eine solche wurde erst von R. ZSIGMONDY<sup>1</sup> gegeben.

<sup>1</sup> R. ZSIGMONDY, *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 356—377; derselbe, *Kolloidchemie*, Leipzig 1912, S. 157ff. Die ZSIGMONDYSche Theorie kann hier nur im Überblick und soweit für ein abgeschlossenes Bild erforderlich wiedergegeben werden. Bezüglich des Genaueren sei auf die beiden zitierten Quellen verwiesen.



### Die Zsigmondysche Theorie der Entwässerung.

Gallerten der Kieselsäure trocknen, wie schon aus den vorangehenden Ausführungen zu entnehmen, zu einem starren glasklaren, feinporigen Gel ein, welches Volumänderungen nur innerhalb seiner Elastizitätsgrenzen gestattet, praktisch also volumbeständig ist. Die Porosität solcher Gebilde wurde, wie erwähnt, schon von BREWSTER erkannt. Daß es zusammenhängende Poren, also Kanälchen bzw. Kapillaren sind, welche das trockene Gel der Kieselsäure durchsetzen, folgerte ZSIGMONDY u. a. aus seiner Durchtränkbarkeit; während die vollkommene und klare Durchsichtigkeit des Gels im flüssigkeitserfüllten und entleerten Zustande ohne weiteres für die hochgradige Feinheit seiner räumlichen Diskontinuitäten spricht. Die Verwandtschaft des Gels mit den Ultrafiltern bildet eine weitere Stütze für diese Ansicht. Darauf wird noch zurückzukommen sein. Für das Vorhandensein eines aus außerordentlich feinen Kapillaren aufgebauten Hohlraumsystems spricht auch die Tatsache, daß das Wasser im Hydrogel der Kieselsäure ohne weiteres durch andere Flüssigkeiten substituiert werden kann. Dabei stellt sich heraus, daß die Volumina der aufgenommenen Flüssigkeiten einander gleich sind.<sup>1</sup> Wir haben es demnach mit einer einfachen Erfüllung eines Hohlraumsystems von großer Feinheit zu tun. Durch Anwendung der Kapillaritätslehre auf das Gel der Kieselsäure gelangt ZSIGMONDY zu einer Erklärung des 'VAN BEMMELENSchen Wasserzyklus' und berechnet die Dimensionen der Gelkapillaren. Das rechnerische Resultat bestätigt die ultramikroskopische Untersuchung, und ZSIGMONDY kommt zu dem Schluß, daß die von BÜTSCHLI in solchen Gelen unter gewissen Bedingungen gesehenen Waben nur vorgetäuscht sind. — Im Lichte der Kapillaritätslehre bietet sich als Erklärung für die Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Gel und für den Isothermenverlauf die folgende:

Die Gelkapillaren geben unter bestimmten Bedingungen der eingeschlossenen Flüssigkeit Gelegenheit, im Laufe der fortschreitenden Entwässerung an der Geloberfläche gegen den Dampfraum konkave Menisken mit abnehmenden Krümmungsradien auszubilden, was ein Fallen des Dampfdruckes bedingt. Nach der Lehre von der Kapillarität entspricht nun einem gegen den Dampf-

<sup>1</sup> W. BACHMANN, Über einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure, *Z. anorg. Chem.* 79 (1912), 202—208.

raum konkaven Flüssigkeitsmeniskus bestimmten Krümmungshalbmessers auch eine bestimmte Dampfdruckerniedrigung gegenüber dem Dampfdruck des ebenen Spiegels derselben Flüssigkeit.<sup>1</sup>

Die Theorie betrifft nun speziell den bereits erwähnten Zyklus  $O O_1 O_2$ . Dieser Kreislauf entspricht, wie hervorgehoben, einem volumbeständigen Gel mit verfestigten Gelwänden und daher unveränderlicher räumlicher Struktur. Nur auf ein so beschaffenes Gel ist die Theorie anwendbar und gestattet dann nach einer weiter unten gegebenen Formel eine angenäherte Berechnung der Kapillarradien, vermag uns also eine Vorstellung von den Größenverhältnissen der Hohlräume im Gel zu geben.

Auf dem Kurvenast  $OO_1$  ( $A \alpha \beta$ ) findet die eigentliche Entleerung der Kapillaren statt, wobei im Inneren des Gels unzählige Gasbläschen (flüssigkeitsfreie Hohlräumchen) an vielen Orten gleichzeitig entstehen. Die Gasbläschen bedingen die Trübung, das Weiß-opakwerden des Gels. Man kann das Auftreten dieser Gasbläschen nach ZSIGMONDY mit dem Aufschäumen gasgesättigter Flüssigkeiten bei Druckentlastung vergleichen. Aus der Kapillaritätslehre läßt sich folgende Erklärung dafür erbringen: im Punkte  $O$  haben die, wie vorerwähnt, dauernd in Abnahme begriffenen Krümmungsradien der Flüssigkeitsmenisken (Kurve  $A \beta$ ) an der Oberfläche des Gels ihren kleinsten Wert erreicht, welcher dem in diesem Punkte herrschenden Druck der Gasphase entspricht. Der Krümmungshalbmesser des Meniskus ist jetzt annähernd gleich geworden dem Halbmesser der Kapillare.<sup>2</sup> Ein so gestalteter Meniskus hat eine mächtige Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeitsschicht zur Folge. Die Flüssigkeit befindet sich im Zustande einer Dilatation, während die Gelwände infolge dieser Zugwirkung nach innen gedrückt werden, das Gelgerüst also gleichsam eine Kompression (innerhalb seiner Elastizitätsgrenzen) erleidet. Die Zugwirkung veranlaßt nun schließlich eine Zerreißung der Flüssigkeit im Innern des Gels unter Auftreten der Gasphase.

Im Punkte  $O_1$  ist die Entleerung der Kapillaren im wesentlichen beendet; die Trübung ist verschwunden, das Gel wieder glasklar geworden. Diese Tatsache spricht, wie schon erwähnt, für seine

<sup>1</sup> Analog wie nach Lord KELVIN konvexe Menisken eine Dampfdruck-erhöhung bedingen, haben konkave Menisken eine Dampfdruckerniedrigung zur Folge.

<sup>2</sup> Mit Berücksichtigung der „Kapillarschicht“; vgl. darüber später Seite 19, Fußnote 1.



außerordentlich feine räumliche Struktur. Größere Diskontinuitäten (von der Größenordnung der BÜTSCHLISCHEN Waben beispielsweise) müßten dauernde Trübung veranlassen.

Bei dem Wiederwässerungsprozeß trennen sich die Kurven — nach Zurücklegung der gemeinsamen (reversiblen) Bahn  $O_0 O_1$  — im Punkte  $O_1$ ; die Füllung des Gels vollzieht sich auf  $O_1 O_2$  ( $Z \beta$ ), was darin seine Erklärung findet, daß an unbenetzten Wänden Flüssigkeitsmenisken mit größeren Krümmungsradien und demgemäß auch höheren Dampfdrücken ausgebildet werden; diese Erscheinung kann an Glaskapillaren bekanntermaßen demonstriert werden.

Die nur mehr geringe Wasseraufnahme längs  $O_2 O_3$  entspricht der durch Entlastung der Spannungen im Gel bedingten Vergrößerung seines Hohlraumvolumens (innerhalb der Elastizitätsgrenzen der Gelgerüstsubstanz); die Aufhebung der Kompression des Gelgerüsts hat in der allmählichen Ausebnung der Menisken längs  $O_2 O_3$  ihren Grund. In  $O_3$  herrscht wieder der Dampfdruck des ebenen Wasserspiegels.

Bei der Wässerung des Gels tritt ebenfalls vorübergehend eine Trübung auf, herrührend von einer heterogenen Anhäufung von Flüssigkeit in dem amikroskopischen Hohlraumssystem des Gels. Sind die Kapillaren dagegen ganz gewässert, ohne daß flüssigkeitsfreie Hohlräumchen hinterbleiben, so erscheint das Gel entsprechend der Feinheit der räumlichen Diskontinuitäten abermals glasklar.

Bei wiederholter Entwässerung durchlaufen wir die Bahn  $O_3 O_2 O$  und weiterhin den gleichen Zyklus wie vorbeschrieben. Der Zyklus ist also beliebig oft reproduzierbar. Dies ist ein Charakteristikum für ein volumbeständiges Gel unveränderlichen räumlichen Baues. Wie schon mehrfach betont, darf nur an einem solchen die Berechnung der Kapillarradien durchgeführt werden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Wir wollen uns daran erinnern, daß auf der Bahn der ersten Entwässerung  $A \beta$  sich das Volumen des Gels vermindert. Solange die Volumabnahme mit dem jeweiligen Wassergehalt Schritt hält, das Gel also noch sehr beweglich ist, können sich stark konkave Menisken an der Oberfläche des Gels nicht ausbilden, wie sich aus der Theorie ZSIGMONDYS unmittelbar ergibt. Wir vermögen uns vorzustellen, daß immer dann, wenn solche Menisken in Bildung begriffen sind, das Gel um einen gewissen Betrag schrumpft und dadurch die Menisken wieder ausebnet. Dies wird sich solange wiederholen, bis die Gelwände den komprimierenden Oberflächenkräften der Imbitionsflüssigkeit größeren Widerstand bieten. Dann wird die Abnahme des Wassergehaltes der Volumabnahme vorseilen und konkave Menisken treten auf. Eine einfache Überlegung lehrt, daß es bei einem solchen Vorgang in der Tat zu einem angenähert

Dies geschieht unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillaritätsgesetze für sehr kleine Hohlräume. Nach einer von ZSIGMONDY benutzten Formel berechnet sich für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm ein Kapillardurchmesser von ungefähr  $5 \cdot 10^{-6}$  mm ( $5 \mu$ ).

Mit der angenäherten Richtigkeit obiger Berechnung, welche Aufschluß über die außerordentliche Feinheit der Hohlräume gibt, stehen zahlreiche experimentelle Beobachtungen am Kieselröuregel in Einklang, in erster Linie die schon erwähnte optische Homogenität des gänzlich mit lufthaltigen Hohlräumen durchsetzten Gels; weiterhin ist vor allem das Verhalten des Gels als Ultrafilter zu nennen: während Kristalloide ungehindert in sein Inneres einzudringen vermögen, wird von einer kolloiden Lösung — z. B. von einem Silberhydrosol — nur das Wasser durch das Gel (wie etwa durch einen Schwamm) aufgesaugt; das Silber bleibt in halbfester Schicht auf der Geloberfläche zurück; bei Anwendung eines Silberhydrosols erhält man auf der Geloberfläche also einen Silberspiegel.

Eine besonders beweiskräftige Bestätigung der Theorie vermochte ANDERSON<sup>1</sup> zu erbringen. ANDERSON ersetzte das Imbibitionswasser des Kieselsäuregels durch Alkohol sowie durch Benzol und nahm die Dampfdruckisothermen dieses Alkogels und Benzogels der Kieselsäure nach einer früher beschriebenen Methode (im Vakuumapparat)<sup>2</sup> auf. Das Ergebnis der Untersuchung entsprach völlig den Erwartungen. ANDERSON erhielt Kurven, welche sich den bei der Wässerung und Entwässerung des trockenen Gels erhaltenen Isothermen weitgehend verwandt zeigten. Zur Berechnung der Hohlraumdurchmesser bediente sich ANDERSON einer mit Hilfe verhältnismäßig einfacher kapillarthoretischer Betrachtungen abgeleiteten Formel, welche die Berechnung der Kapillarradien längs der Druckkonzentrationskurve gestattet:

---

stationären Zustand kommen muß. Einem bestimmten Festigkeitsgrad des Gels wird eine bestimmte kapillare Zugspannung der imbibierten Flüssigkeit, d. h. ein Meniskus von bestimmtem Krümmungsradius, und demzufolge auch eine bestimmte Tension des Gelwassers entsprechen. In dem Augenblick, wo diese Menisken an der Oberfläche des Gels ausgebildet werden, macht sich die Kapillarität als dampfdruckerniedrigendes Moment geltend. Dieser Punkt liegt für eine Anzahl von Kieselsäuregelen bei einem Wassergehalt von etwa 43%.

<sup>1</sup> J. S. ANDERSON, Die Struktur des Gels der Kieselsäure, Inaug.-Dissert. Göttingen 1914. *Zeitschr. phys. Chem.* 88 (1914), 191—228.

<sup>2</sup> R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON, *Z. anorg. Chem.* 75 (1912), 189—197, S. 195ff.



$$r = \frac{2 T \cdot s_0 \cdot 0,4343}{\sigma p_0 \log_{10} p_0/p_1} \cdot 1$$

Mit Hilfe dieser Formel findet ANDERSON in der Tat gut übereinstimmende Werte für die Größe der Kapillarradien eines Gels, die sich zum Beispiel in den vergleichbaren „Umschlags“-Punkten (O) der Diagramme ganz unabhängig von der Natur der imbibierten Flüssigkeit erweisen. Diese Werte seien hier wiedergegeben:

Imbibierte Flüssigkeit	$p$ in cm Hg	$r$ in $\mu\mu$ ( $10^{-6}$ mm).
Wasser	0.84	2.74
Alkohol	2.12	5.58
Benzol	2.9	2.99

Außerdem konnte ANDERSON den Befund einer früheren Untersuchung über das Hohlraumvolumen im Gel der Kieselsäure<sup>2</sup> bestätigen, daß nämlich die Volumina aller imbibierten Flüssigkeiten bei voller Erfüllung des Hohlraumsystems unter sich gleich sind. Stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten ergaben sich dabei nicht.

Feinporige Gebilde mit dem Charakter und der Struktur von Gelen beanspruchen ein sehr allgemeines Interesse auch in technischer Beziehung. Hier bezweckt ihre Anwendung wohl zumeist, die Hantierung mit gewissen sonst nur in flüssigem Zustande bekannten Produkten zu erleichtern, indem man dieselben durch ein Gel absorbieren läßt; man erhält die Substanzen mit Hilfe eines solchen Verfahrens in pulveriger Form und erreicht auf diese Weise ihre bequemere Anwendungsmöglichkeit.<sup>3</sup> Sehr bekannt ist aus der

<sup>1</sup> Darin bedeuten:  $r$  = Radius der Kapillare;  $T$  = Oberflächenspannung der imbibierten Flüssigkeit (dynen/cm);  $s_0$  = Dichte des gesättigten Dampfes der imbibierten Flüssigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen;  $\sigma$  = Dichte der imbibierten Flüssigkeit;  $p_0$  = gewöhnlicher Dampfdruck der imbibierten Flüssigkeit;  $p_1$  = Dampfdruck der imbibierten Flüssigkeit in der Kapillare. Vgl. die Tabelle der Kapillarradien, welche ANDERSON berechnete, Seite 55 im Anhang dieser Arbeit. — Über den Einfluß der adsorbierten Schicht, der sogenannten Kapillarschicht, vgl. S. 19. Fußnote 1.

<sup>2</sup> W. BACHMANN, l. c, *Z. anorg. Chem.* **79** (1912), 202—208.

<sup>3</sup> Ein R. MARCUS erteiltes Patent über ein Verfahren, in flüssiger Form befindliche Stoffe an Kieselsäuregel zu binden, ist von medizinischem Interesse. Es gelingt so, in ihrer Anwendung unbequeme Flüssigkeiten jeder Art in staubfeine trockene Pulver zu bringen. Alkohol-, Peru-, Teer-, Ichthyol- usw. Pulver haben für chirurgische, dermatologische und gynäkologische Zwecke Bedeutung erlangt. Besonders übertrifft die feuchtigkeitsentziehende Fähigkeit der MARCUS-

Sprengstoffindustrie die Aufnahme des an sich nur mit großer Gefahr zu behandelnden flüssigen und hochexplosiblen Salpetersäureglyzerinesters durch Kieselgur, einen typisch feinporigen, von Diatomen gebildeten Körper; das Produkt ist das Dynamit, mit welchem sich bei Beobachtung einfacher Vorsichtsmaßregeln gefahrlos operieren läßt.

Die Industrie der Faserstoffe verarbeitet in den pflanzlichen und tierischen Fasern großenteils Gebilde mit gelartiger Struktur, bei denen sich beispielsweise die Farbstoffaufnahme ganz analog mit derjenigen von echten Gelen vollzieht.<sup>1</sup>

Das Studium der Gele, insbesondere soweit es mit der räumlichen Struktur derselben zusammenhängt, erweist sich, wie wir gesehen haben, von Bedeutung für die verschiedensten Zweige der Wissenschaft und Technik. Wertvoll dürfte hier einmal das Aufsuchen neuer Typen sein, welche Analogien zu bisher nicht aufgeklärten Vorgängen zu bieten und dadurch deren Analyse zu erleichtern vermögen, wertvoll dann aber auch das Forschen nach Gemeinsamkeiten im Verhalten und in den Eigenschaften der Gele. In dieser zwiefachen Absicht ist die vorliegende Arbeit unternommen worden. Namentlich ergaben sich bei den im folgenden untersuchten Gelen weitgehende Analogien hinsichtlich des Verlaufes ihrer Dampfdruckisothermen sowie ihrer Struktur.

Von organischen Gelen wurden solche der Gelatine untersucht. Wässerige Gelatinegele eigneten sich jedoch nicht für die beabsichtigte Untersuchung; Hydrogallerten trocknen zu sehr dichten Gebilden ein, ohne Hohlräume zu hinterlassen; eingetrocknete Gelatinegele sind unter gewöhnlichen Bedingungen also frei von nachweisbaren Poren. Auf den Gehalt an Poren legt aber unsere Fragestellung Wert. In der Tat hat das entwässerte Gelatinegel nicht die Eigenschaft z. B. beim Einwerfen in Flüssigkeiten, in denen es nicht quellbar ist, diese aufzunehmen und dabei Luft aus dem Innern

---

schen „Holoxerane“ den Bolus sechsfach an Wirkung. Verhandlg. Deutsch. Naturforscher und Ärzte 1911. II. Zweite Hälfte 465/466.

Brom wird für Desinfektionszwecke nach FRANK gleichfalls dadurch in eine handliche feste Form gebracht, daß man Kieselgur mit ihm durchtränkt. Dieses „feste Brom“ (*Bromum solidificatum*) kommt in Stangenform in den Handel.

<sup>1</sup> Vgl. LEO VIGNON, Einfluß des kolloiden Zustandes auf die Färbung, *Compt. rend.* 148 (1909), 1195—1197. Stärkegele verhalten sich gegenüber den Farbstoffen Roccelin, Fuchsin und Kongorot wie die Baumwolle, Gelatinegele dagegen wie Wolle und Seide.



austreten zu lassen, wie wir das am trockenen Kieselsäuregel zu beobachten gewohnt sind. Wohl aber zeigen die Eigenschaft der Flüssigkeitssubstitution sogenannte „gehärtete“ Gelatinegallerten. Die Härtung geschah in ähnlicher Weise wie sie BÜTSCHLI 1896<sup>1</sup> beschrieb. Das Wasser in 10.20 und 30% igen wässrigen Gelatinegallerten<sup>2</sup> wurde durch Einbringen der Gelstücke in Wasser-Alkoholgemische ganz allmählich steigender Alkoholkonzentration langsam gegen Alkohol substituiert. So erhält man höchst feinporige Präparate, welche in vieler Hinsicht ganz dem trockenen Gel der Kieselsäure gleichen.<sup>3</sup> Der Alkohol derartiger Gelatinealkogele kann ohne weiteres durch Benzol, Xylol und andere Flüssigkeiten ersetzt werden, ohne daß eine wesentliche Änderung der räumlichen Bauart eintritt. Von solchen Benzol- und Alkoholgelen der Gelatine wurden dann zunächst die Dampfspannungsisothermen in beschriebener Weise aufgenommen. Ihr Verlauf wiederum gestattete, unter Anwendung der Kapillaritätstheorie auf die Gelstruktur, Rückschlüsse auf Feinheiten des räumlichen Baues dieser Gele, wie sie selbst dem Ultramikroskop nicht mehr zugänglich sind.

Es sei hier besonders betont, daß die Geltheorie nur anwendbar ist auf Körper, bei denen Reaktionen zwischen der Gerüstsubstanz und der Innenflüssigkeit keine Rolle spielen. In der Absicht, derartige (mögliche) Reaktionen bei der unternommenen Arbeit ganz auszuschließen, wurde das vorliegende Versuchsmaterial (Gelatine) sowie die entsprechenden ihm gegenüber indifferenten Flüssigkeiten gewählt (Alkohol, Benzol).

Was die Löslichkeit der betreffenden Flüssigkeiten im Gelgerüst, ihre feste Lösung also, anbetrifft, so dürfte dieselbe in einem anderen als dem betrachteten Gebiet von Bedeutung sein. Im Hysteresisbereich, dem wir in dieser Arbeit unser besonderes Interesse zuwenden wollen, wird die Hauptmenge der Flüssigkeit aus kapillaren Räumen abgegeben; ihnen kommt der Haupteinfluß auf den Dampfdruck zu. Daß es sich hier um eine rein kapillare Durchtränkung des Gels handelt, wird, wie bereits ausgeführt, dadurch unmittelbar bewiesen, daß eine Flüssigkeit durch die andere vertretbar ist und daß die Volumina der verschiedensten aufgenommenen Flüssigkeiten einander gleich sind, eine Tatsache, die

<sup>1</sup> l. c. (siehe auch Anhang Seite 44).

<sup>2</sup> Vgl. auch den Anhang Seite 44. Gelatinesorte: Marke M 61024 „Non plus ultra“.

<sup>3</sup> Anhang Seite 45.

bei fester Lösung wohl nicht zutreffen würde, da kaum anzunehmen wäre, daß die Gelsubstanz für alle Flüssigkeiten ein nach Volumprozenten gleiches Lösungsvermögen besitzt.

Neben den Gelatinegelen wurde ein mineralisches Gel der Kieselsäure nämlich ein Hydrophan von Hubertusburg, ferner der sogenannte Permutit und endlich die Kokosnußkohle sämtlich nach der gleichen Methode untersucht. Die schon lange als feinporiges Gebilde bekannte, aus der Schale der Kokosnuß gewonnene Kohle beansprucht deshalb unser ganz besonderes Interesse, weil sie sich, wie die Literatur lehrt, als ein Absorbens ersten Ranges erwiesen hat und aus diesem Grunde bei einer sehr großen Zahl von Absorptionsversuchen bevorzugt wurde. Aufmerksam wurde ich speziell auf die Kokosnußkohle, weil sie sich, wie PATRICK fand, bei der Gasaufnahme in vieler Hinsicht ähnlich dem starren Gel der Kieselsäure verhält.

### **Die Benzol- und Alkoholzyklen der Gelatine.**

In dem ersten Kapitel dieses Hauptteiles werden wir uns mit der Besprechung der Dampfspannungsisothermen der Gelatine-Benzol- und Alkoholgele befassen sowie mit den Schlußfolgerungen, welche der Verlauf der gewonnenen Kurven bezüglich der räumlichen Struktur jener Gebilde gestattet. Die Bereitung der Versuchssubstanz erfolgte in der bereits angedeuteten Weise.<sup>1</sup> Genaueres darüber findet sich im Anhang.<sup>2</sup> Die Benzol- und Alkoholgele (kurz auch: Benzo- und Alkogegele) der Gelatine gleichen in vieler Hinsicht dem festen (glasigen) Gel der Kieselsäure. Sie besitzen im trockenen Zustande ebenso wie dieses ein luftgefülltes, zusammenhängendes Hohlraumssystem, welches beim Einwerfen der Gelstücke in Flüssigkeiten seine Luft entweichen läßt, verhalten sich also darin ganz wie das Kieselsäuregel. Neben dem sehr ähnlichen ultramikroskopischen Befund<sup>3</sup> und der Substituierbarkeit des Alkohols, Benzols durch andere Flüssigkeiten<sup>4</sup> kommt die Gleichartigkeit solcher Gele mit dem der Kieselsäure noch vor allem darin zum Ausdruck, daß sich ihre Dampfdruckisothermen zusammen mit denjenigen von Kieselsäuregelen ein und demselben Typus, dem Hysteresistypus<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> Vgl. Einleitung Seite 15.

<sup>2</sup> Vgl. Anhang Seite 44.

<sup>3</sup> Vgl. Seite 29.

<sup>4</sup> Vgl. Anhang Seite 45, 48, 49, 50.

<sup>5</sup> Vgl. Einleitung Seite 8 und Diagramm Fig. 1 und 2.



zuordnen lassen. Daneben finden sich im Verlauf der Isothermen auch einige neue Erscheinungen, die mit den abweichenden mechanischen Eigenschaften der Gerüstsubstanz dieser Gele zusammenhängen, den Typus aber in keiner Weise undeutlich werden lassen oder gar zu verdecken vermögen. Die Gleichartigkeit des Verlaufes der Dampfspannungskurven von Gelatinegelen mit denen von Kieselsäuregelen deutet auf eine sehr ähnliche Bauart beider, auf annähernd gleiche Größenordnung ihrer räumlichen Struktur hin.

Die Untersuchungen wurden ausnahmslos mit dem im An-

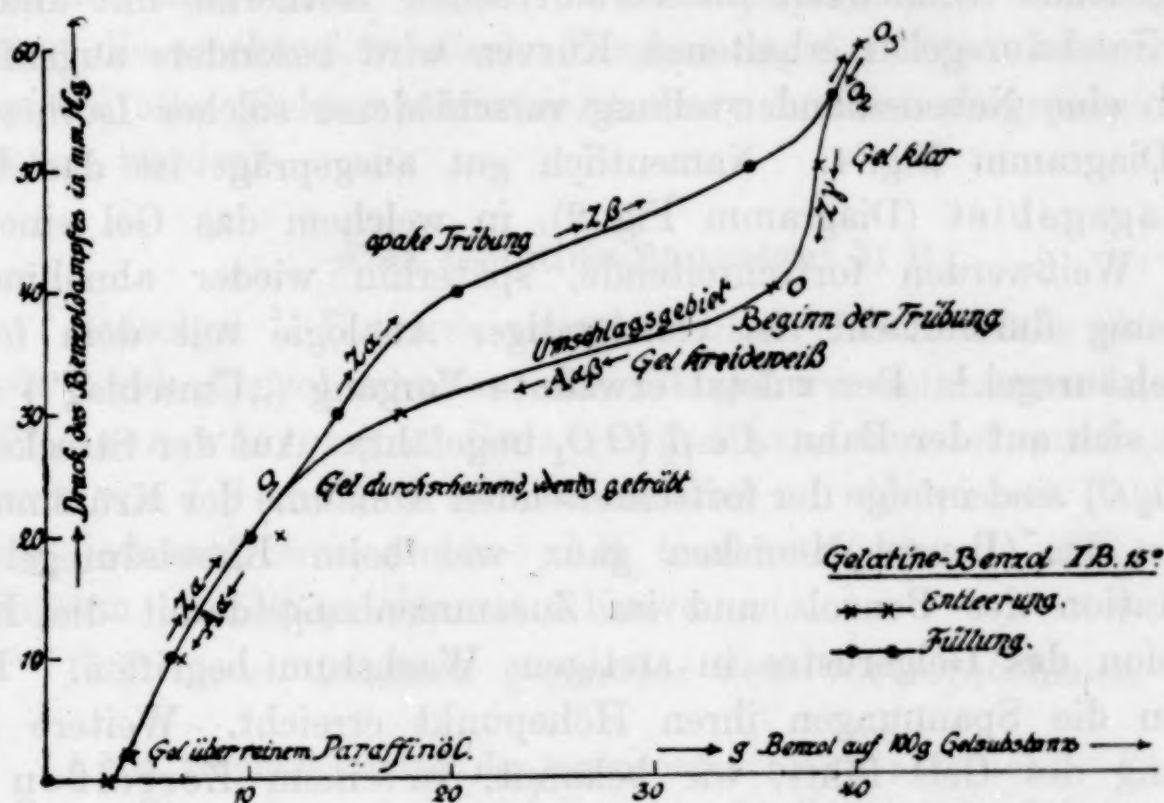


Fig. 2.

hang<sup>1</sup> beschriebenen Vakuumapparat, sowie nach der dort wieder-gegebenen Arbeitsmethode durchgeführt.

### Das Gelatine-Benzolgel I B.

Wir beginnen unsere Besprechung mit dem Benzolgel I B (Diagramm Fig. 2), welches sich von den untersuchten Gelatinegelen dem Gel der Kieselsäure am nächststehendsten erwies. Zur Vorgeschichte dieses Benzolgels ist speziell zu bemerken, daß es aus 30% iger wässriger Gelatinegallerte<sup>2</sup> in bekannter Weise auf dem Wege über das Alkogel gewonnen wurde (vgl. Seite 15 und Anhang, Seite 45). Darauf aber ließ ich das Gel vor Aufnahme des

<sup>1</sup> Vgl. Anhang Seite 50.

<sup>2</sup> Gelatinesorte: Marke M 61024 „Non plus ultra“.

Zyklus möglichst schnell im Vakuum über Paraffinöl und dann über konzentrierter Schwefelsäure, jedesmal bis zur eintretenden Gewichtskonstanz, eintrocknen. Auf diese Weise erhielt ich ein von vornherein volumbeständiges Gel, welches einigen Kieselsäuregelen in seiner Bauart so weitgehend gleicht, das man den Hysteresiszyklus seiner Dampfspannungsisothermen von demjenigen der letzteren äußerlich kaum zu unterscheiden vermag. Eine  $A\beta$ -Kurve fehlt bei diesem Gel natürlich; sie würde bei der voraufgegangenen Behandlung als bereits durchlaufen gedacht werden können. Die weitgehende Ähnlichkeit im Verlauf seiner Isotherme mit anderen an Kieselsäuregelen erhaltenen Kurven wird besonders auffällig durch eine Nebeneinanderstellung verschiedener solcher Isothermen im Diagramm Fig. 4. Namentlich gut ausgeprägt ist das Umschlagsgebiet (Diagramm Fig. 2), in welchem das Gel eine bis zum Weißwerden fortschreitende, späterhin wieder abnehmende Trübung durchmacht, in vollständiger Analogie mit dem festen Kieselsäuregel.<sup>1</sup> Der zuletzt erwähnte Vorgang („Umschlag“) vollzieht sich auf der Bahn  $A\alpha\beta$  ( $O O_1$  ungefähr). Auf der Strecke  $Z\gamma$  ( $O_3 O_2 O$ ) sind infolge der fortschreitenden Abnahme der Krümmungsradien der (Benzol-)Menisken ganz wie beim Kieselsäuregel die Dilatation des Benzols und im Zusammenhang damit die Kompression des Gelgerüsts in stetigem Wachstum begriffen. In  $O$  haben die Spannungen ihren Höhepunkt erreicht. Weitere Entleerung des Gels führt, wie bekannt, zu einem Zerreißen der Flüssigkeit im Innern des Gelkörpers unter Auftreten der Gasphase (Trübung).<sup>2</sup> Bei langsamer abfallendem Dampfdruck entleeren sich auf  $A\alpha\beta$  die Kapillaren nach Ordnung ihrer abnehmenden Durchmesser. Würde das Gel Kapillaren von durchweg gleichem Lumen besitzen, so müßte  $A\alpha\beta$  horizontal verlaufen. Die Neigung dieses Astes deutet auf verschiedendimensionale Hohlräumchen hin.<sup>3</sup> Nicht weit unterhalb  $O_1$  kündigt das Verschwinden der Trübung, daß das kapillare Benzol, welches uns hier allein interessieren soll, vom Gel abgegeben worden ist. Die Theorie gibt als Hohlraumdurchmesser im Punkt  $O$ , also für die größten

<sup>1</sup> Ich habe wegen dieser auffälligen Übereinstimmung und auch der Kürze halber den Kurventeilen meiner Diagramme die historischen Bezeichnungen VAN BEMMELENS beigegeben und in Klammern jedesmal noch die Grenzen des Kurvenzuges hinzugefügt.

<sup>2</sup> Vgl. Einleitung Seite 8 und 10.

<sup>3</sup> Vgl. ANDERSON, Inaug.-Dissert., Göttingen 1914, S. 13.



Hohlräume des Gels, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillaritätsgesetze bei sehr kleinen Kapillaren, etwa  $14 \mu\mu$ .<sup>1</sup>

Die Kurve der Füllung  $Z\alpha$  und  $Z\beta$  verläuft im Hysteresisgebiet überhalb der eben besprochenen Entleerungskurve des Gels. Die Füllung vollzieht sich demnach größtenteils unter höheren Dampfdrücken als die Entleerung. Der Grund für diese wichtige Erscheinung — das sei hier nochmals zu erwähnen gestattet — ist darin zu suchen, daß in nichtbenetzten<sup>2</sup> Kapillaren Menisken von größeren Krümmungsradien und folglich auch höheren Dampfdrücken ausgebildet werden<sup>3</sup>. Diese physikalische Grundlage bedingt die so charakteristische Erscheinung der Hysteresis<sup>4</sup>, welche wir bei allen Geldampfdruckisothermen deutlich ausgeprägt wiederfinden werden.

### Das Gelatine-Benzolgel II B.

Benzolgel II B wurde mittelst Ersatz des Alkohols eines Alkogels durch Benzol erhalten; das Alkogel war seinerseits aus einer 30%igen wässerigen Gelatinegallerte bereitet worden. Herkunft von I B und II B ist also dieselbe, nur die weitere Behandlung war jedesmal eine andere: I B trocknete schnell, II B dagegen langsam und längs einer  $A\beta$ -Kurve ein.

II B bietet demnach gegenüber dem vorbesprochenen Gel in-

<sup>1</sup> Mit Berücksichtigung der sogenannten Kapillarschicht. Für Wasser z. B. von Zimmertemperatur wird die Dicke der Kapillarschicht  $\delta$  von VAN DER WAALS zu  $0.15 \mu\mu$ , von BAKKER dagegen zu  $1.6 \mu\mu$  angegeben. Diese Dicke ist dem nach Eintritt der Volumkonstanz des Gels ermittelten  $r$  zuzuzählen, um den Halbmesser der Kapillare zu erhalten (vgl. ANDERSON, l. c., S. 49). Bei der Bestimmung der Hohlraumdurchmesser sind die von ANDERSON berechneten Tabellen zugrundegelegt (l. c., S. 46); außerdem habe ich die BAKKERSche Kapillarschicht mitberücksichtigt. Es soll hier nochmals betont werden: Mit gewissen Voraussetzungen sind alle Berechnungen und zahlenmäßigen Angaben der Kapillardurchmesser verknüpft. Besonders bezüglich der allerfeinsten Hohlräume ist es nicht erwiesen, ob für dieselben die Kapillaritätsgesetze noch in vollem Umfang gültig sind. Ein Bild der Größenordnung, der Größenverhältnisse vermag jedoch die Rechnung in befriedigender Weise zu geben. Nur dieser Zweck wird mit der zahlenmäßigen Angabe der Kapillardurchmesser verfolgt. — Vgl. die Tabelle zur Berechnung der Kapillarradien (nach ANDERSON) im Anhang Seite 55.

<sup>2</sup> Den Zustand der Nichtbenetzung darf man für die Kapillaren des trockenen Gels natürlich voraussetzen.

<sup>3</sup> Vgl. Einleitung Seite 11.

<sup>4</sup> Vgl. Einleitung Seite 8, ferner Seite 30.

sofern etwas Neues, als wir bei ihm auch, wie gesagt, eine typische  $A\beta$ -Kurve<sup>1</sup> vorfinden, längs deren das Gel langsam eintrocknete. Dies ist wichtig für die ganze Vorgeschichte des eingetrockneten Gels II B, die also eine wesentlich andere ist als diejenige des Gels I B. Wir wollen uns daran erinnern, daß eine  $A\beta$ -Kurve die Dampfspannungsisotherme eines noch volumveränderlichen Gels ist. Auf einer  $A\beta$ -Bahn vollzieht sich eine Art Schwindung des Gels, die mit einem bedeutenden Wandel seiner räumlichen Struktur verbunden ist. Nachdem das Gel II B die Bahn  $A\beta$  durchlaufen hat, ist es in seinem Volumen und in seiner Struktur unveränderlich

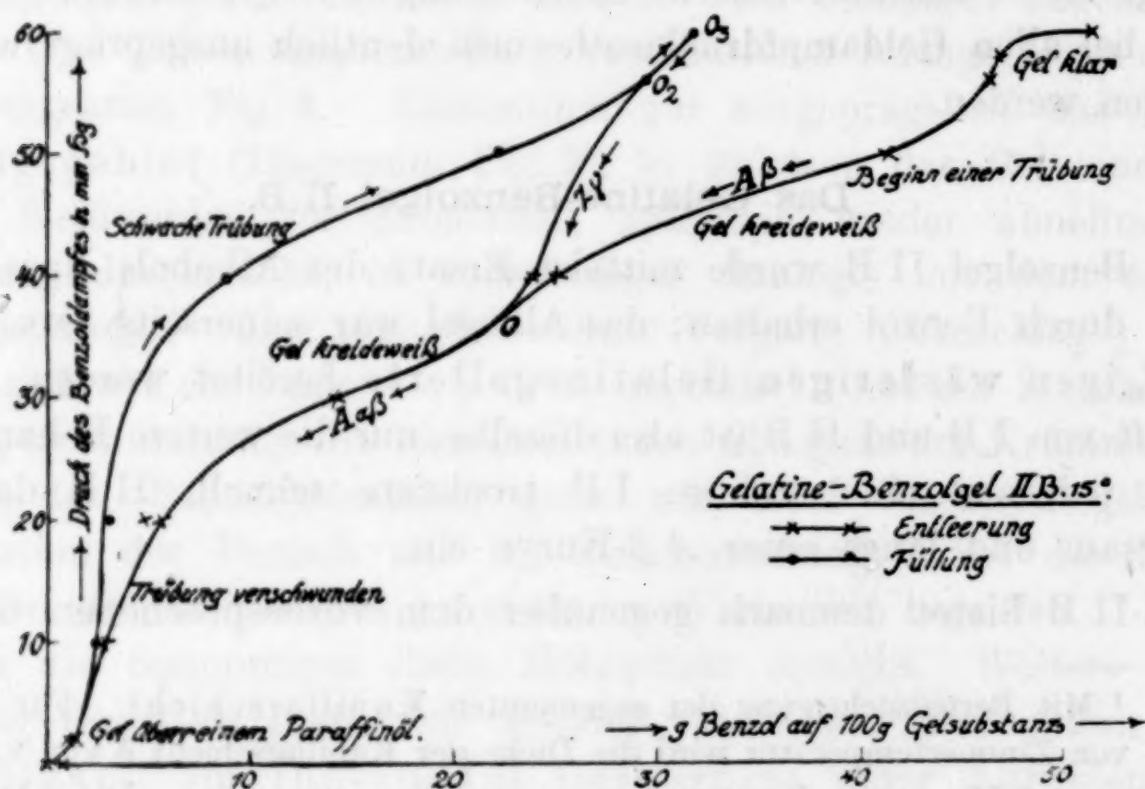


Fig. 3.

geworden und ähnelt nunmehr dem Gel I B, bei welchem sich der „ $A\beta$ -Prozeß“ ja bereits in der Vorbehandlung abspielte (rasche Verdampfung des Benzols aus I B im Vakuum über Paraffinöl und konzentrierter Schwefelsäure).<sup>2</sup> Der gegenüber I B gleichwohl etwas geänderte Verlauf der II B-Isotherme (Diagramm Fig. 2 und 3) ist darauf zurückzuführen, daß das über einen längeren Zeitraum (59 Tage) ausgedehnte Abdampfen des Benzols aus II B (Kurve  $A\beta$ ) ein Gel von anderer konstanter Bauart ergeben hat, als die beschleunigte, in wenigen Tagen vollzogene Verdampfung des Benzols aus I B. Dieser Unterschied im räumlichen Bau beider Gele kommt

<sup>1</sup> Vgl. Diagramm Fig. 3.

<sup>2</sup> Vgl. Seite 18.



zum Ausdruck besonders in den Hysteresisteilen der Diagramme, die in ihrer Gestalt voneinander abweichen. Die Dauer des ersten Entleerungsprozesses hat einen wesentlichen Einfluß auf die schließliche (konstante) räumliche Struktur eines Gels; äußerlich gibt sich dieser Einfluß durch Volumkontraktionen der Gelstücke zu erkennen, die sich bei schneller Entleerung als geringer, bei langsamer Entleerung dagegen als bedeutender erweisen. Die Erscheinung steht also damit im Zusammenhang, ob man das Gelgerüst bei seiner ersten Entleerung kürzere oder längere Zeit den großen Kapillarkräften der Innenflüssigkeit (Imbibitionsflüssigkeit), die ja eine Kompression des Gels bewirken (vgl. Seite 10), aussetzt. Diese Volumkontraktionen sind besonders studiert worden; die Ergebnisse finden sich im Anhang (Seite 45).

Volumkonstanz tritt, wie erwähnt, bereits im Punkte  $O$  der  $A\beta$ -Kurve ein (Diagramm Fig. 3), in welchem ein Kurvenast ( $Aa\beta$ ) ansetzt, der auf dem Wege über die Füllung und bei der neuerlichen Entleerung abermals durchlaufen wird. Diese Reproduzierbarkeit von  $Aa\beta$  beweist, den von nun an unver-

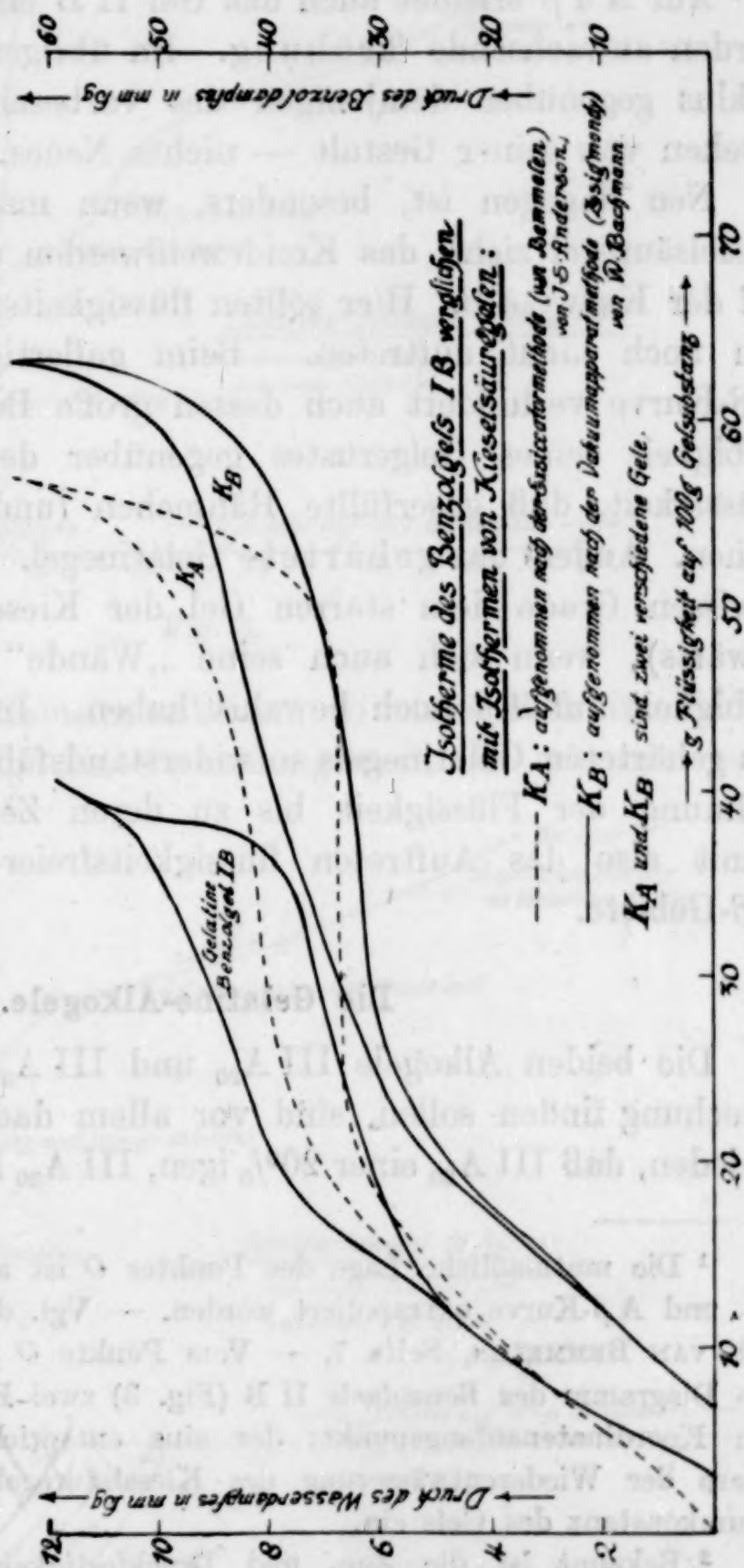


Fig. 4.

änderlichen Bau des Gels. Man darf daher für Punkt  $O^1$  die Berechnung der Kapillaren unter den erwähnten Voraussetzungen durchführen. Es ergibt sich ein Kapillardurchmesser von ca.  $12 \mu$ .

Auf  $A \alpha \beta$  erleidet auch das Gel II B eine bis zum Kreideweißwerden anwachsende Trübung. Im übrigen bietet der eigentliche Zyklus gegenüber demjenigen des vorbeschriebenen Gels — abgesehen von seiner Gestalt — nichts Neues.

Neu dagegen ist, besonders, wenn man Vergleiche mit dem Kieselsäuregel zieht, das Kreideweißwerden unseres Benzolgels II B auf der Kurve  $A \beta$ . Hier sollten flüssigkeitsfreie Hohlräume eigentlich noch nicht auftreten. Beim gallertigen Kieselsäuregel der  $A \beta$ -Kurve verhindert auch dessen große Beweglichkeit, die Nachgiebigkeit seines Gelgerüsts gegenüber dem kapillaren Zug der Flüssigkeit, daß gaserfüllte Räumchen (und damit Trübung) entstehen. Anders das gehärtete Gelatinegel. Es gleicht bis zu einem gewissen Grade dem starren Gel der Kieselsäure (vom Punkte  $O$  abwärts), wenn sich auch seine „Wände“ eine merkliche Nachgiebigkeit auf  $A \beta$  noch bewahrt haben. Immerhin ist das Gerüst des gehärteten Gelatinegels so widerstandsfähig<sup>2</sup>, daß es die kapillare Dehnung der Flüssigkeit bis zu deren Zerreißung gestattet und damit also das Auftreten flüssigkeitsfreier Hohlräume schon im  $A \beta$ -Gebiete.

### Die Gelatine-Alkogelee.

Die beiden Alkogelee III  $A_{20}$  und III  $A_{30}$ , welche zunächst Besprechung finden sollen, sind vor allem dadurch voneinander verschieden, daß III  $A_{20}$  einer 20% igen, III  $A_{30}$  hingegen einer 30% igen

<sup>1</sup> Die mutmaßliche Lage des Punktes  $O$  ist aus dem Zusammenlauf der  $Z \gamma$ - und  $A \beta$ -Kurve extrapoliert worden. — Vgl. das schematische Diagramm nach VAN BEMMELEN, Seite 7. — Vom Punkte  $O$  ab laufen gerade so wie in dem Diagramm des Benzolgels II B (Fig. 3) zwei Kurvenzüge kongruent nach dem Koordinatenanfangspunkt; der eine entspricht der Entwässerung, der andere der Wiedерentwässerung des Kieselsäuregels. In  $O$  tritt gleichfalls Volumkonstanz des Gels ein.

<sup>2</sup> Bekannt ist die Zug- und Druckfestigkeit eintrocknender Gelatine, welche, auf Spiegelglas ausgebreitet, dabei Stücke und Splitter aus der Glasoberfläche herauszureißen vermag.

Das eingetrocknete Gelatinegel ist sehr zäh und nicht pulverisierbar, während sich das feste Kieselsäuregel spröde und leicht pulverisierbar zeigt. Diese mechanischen Unterschiede beider Gele sind nicht ohne Einfluß auf die Dampfdruckisothermen und dürfen bei deren Beurteilung nicht übersehen werden.



wässrigen Muttergallerte entstammt.<sup>1</sup> Die andersartige Herkunft ist grundlegend für die Beurteilung und den Vergleich beider Iso-

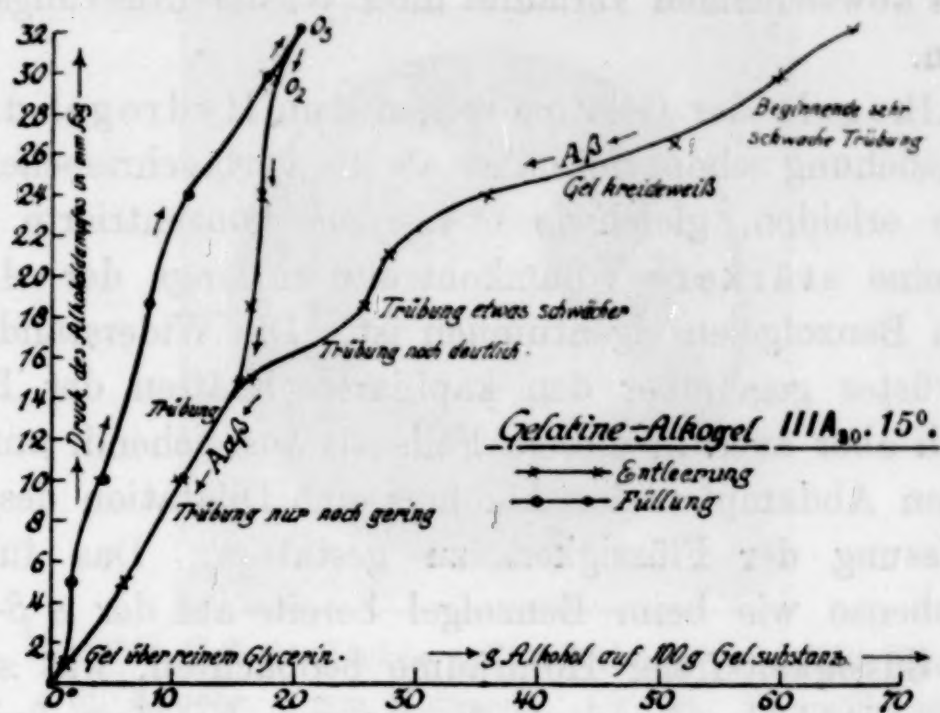


Fig. 5.

thermen, die neben Gemeinsamkeiten, so namentlich im Verlaufe der  $A\beta$ -Kurve, wichtige Unterscheidungsmerkmale erkennen lassen.

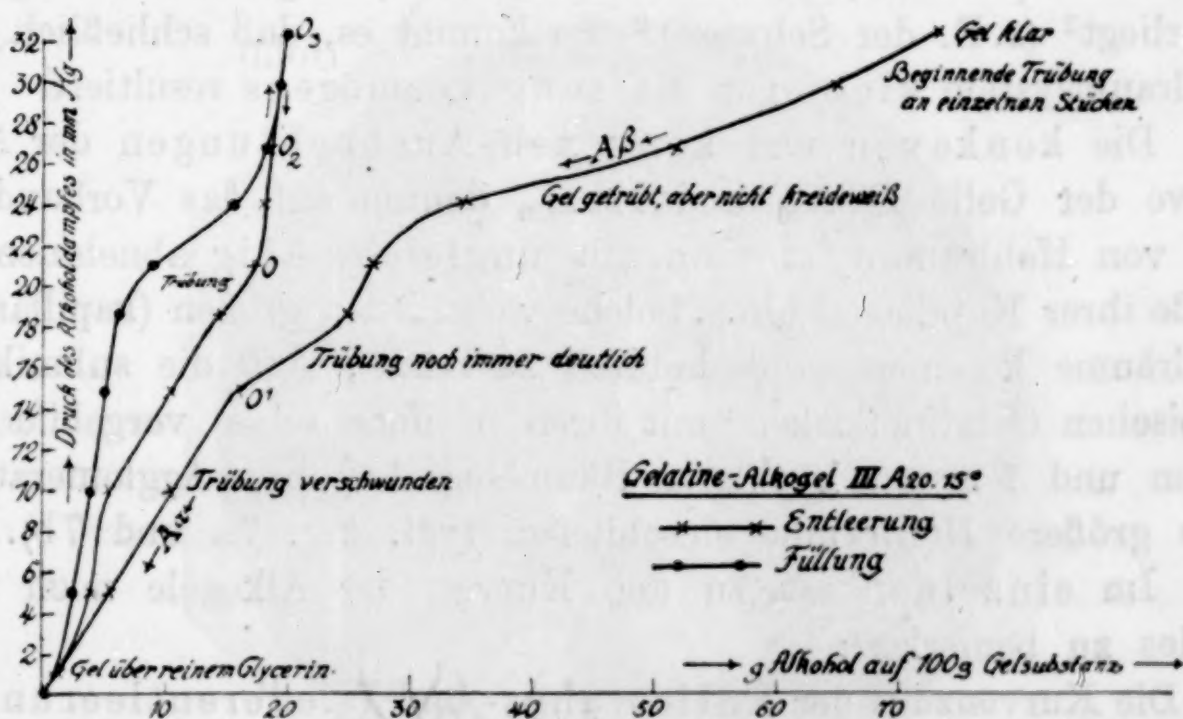


Fig. 6.

Auf die den Alkogeelen gemeinsamen Eigentümlichkeiten sowie auf die  $A\beta$ -Kurve möge hier zunächst eingegangen werden. Daran

<sup>1</sup> Bezüglich der Herstellungsweise der Alkogelee gilt das früher Gesagte (Seite 15); vgl. im übrigen auch den Anhang Seite 44 u. 45. — Vgl. die Diagramme Fig. 5 und Fig. 6.

soll sich dann erst die Besprechung der Unterschiede beider Gele bezüglich der Gestalt der Hysteresisfläche, insbesondere aber bezüglich des abweichenden Verlaufes ihrer Wiederentleerungsisotherme anschließen.

Die Alkogelee der Gelatine stehen dem Hydrogel derselben in einer Beziehung schon viel näher als die vorbeschriebenen Benzolgele. Sie erleiden, gleichwie etwa eine konzentrierte wässrige Gallerte, eine stärkere Volumkontraktion längs der  $A\beta$ -Kurve, als sie den Benzolgelen eigentümlich ist. Die Widerstandsfähigkeit des Gelgerüsts gegenüber den kapillaren Kräften der Flüssigkeit erweist sich aber auch in diesem Falle als ausreichend, um bei dem allmählichen Abdampfen des Alkohols eine Dilatation desselben bis zur Zerreissung der Flüssigkeit zu gestatten. Das führt dazu, daß wir ebenso wie beim Benzogel bereits auf der  $A\beta$ -Bahn das Auftreten flüssigkeitsfreier Hohlräume beobachten, was sich durch stellenweise Trübung kundtut, die bis zum Kreideweißwerden anwachsen kann. Dauernd vermag das Gelgerüst der kapillaren Kompression freilich nicht zu widerstehen; es gibt derselben langsam nach; seine Substanz gleicht darin etwa einer Flüssigkeit von sehr hoher Viskosität, die einwirkenden Kräften gleichfalls langsam unterliegt<sup>1</sup> (z. B. der Schwere).<sup>2</sup> So kommt es, daß schließlich ein Hohlraumssystem kleineren Fassungsvermögens resultiert.

Die konkaven und konvexen Ausbuchtungen der  $A\beta$ -Kurve der Gelle IIIA<sub>20</sub> und IIIA<sub>30</sub> deuten auf das Vorhandensein von Hohlraumssystemen mit ungleichmäßig abnehmender Größe ihrer Kapillaren hin. Solche verschieden großen (kapillaren) Hohlräume kommen wohl dadurch zustande, daß die submikroskopischen Gelatineflocken<sup>3</sup> mit ihren in nuce schon vorgebildeten feinen und feinsten kapillaren Räumchen bei ihrer Agglomeration noch größere Hohlräume einschließen (vgl. Fig. 7a und 7b).

Im einzelnen ist zu den Kurven der Alkogelee noch folgendes zu bemerken:

Die Kurvenzüge der Entleerungs- und Wiederentleerungsisotherme laufen bei Gel IIIA<sub>30</sub> im Punkt O zusammen und von da an kongruent bis zum Koordinatenanfangspunkt. Das deutet,

<sup>1</sup> Vgl. Anhang: Volumkontraktion, Seite 45.

<sup>2</sup> Vgl. Anhang: Volumkontraktion, Seite 45.

<sup>3</sup> Das Auftreten solcher Flocken bei der Gallertbildung wurde schon früher ultramikroskopisch erwiesen; W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), Seite 150.



wie bekannt, auf einen von  $O$  an unveränderlichen Bau des Gels. Alle Punkte von  $A \alpha \beta$  ( $O O_0$ ) werden also ein zweites Mal durch-



Fig. 7a. Einzelne Gelatineflocken („Entmischung“ beendet) Kardioidultra-  
mikroskop. Obj. Apochr. 3 mm Kompens. Ok. 18. Vergrößerung 2166 fach.

laufen. Für Punkt  $O$  gibt die Theorie einen Kapillardurchmesser von ca.  $6 \mu\mu$ . Die Gestalt der Hysteresisfläche gleicht derjenigen der Stärke (A. RAKOWSKI).



Fig. 7b. „Flockung“ in einer alternden Gelatinelösung ( $1\frac{1}{2}\%$  ig). Spaltultra-  
mikroskop. Obj. D „Stern“ Kompens. Ok. 18.

Die Entleerungskurve  $A \beta$  des Gels III  $A_{20}$  ist, wie schon hervorgehoben, derjenigen des vorbeschriebenen Gels III  $A_{30}$  sehr

ähnlich. Indessen scheint die Volumkontraktion in dem mit Punkt O der Isotherme III A<sub>30</sub> korrespondierenden O' (Gel III A<sub>20</sub>) noch nicht beendet zu sein. Sie geht offenbar auf A a noch weiter; denn die Kurven der Entleerung und Wiederentleerung kongruieren niemals; der Gelbau dürfte demnach auf A a noch eine Änderung erfahren haben.<sup>1</sup> Der Grund für diese offenbar geringere Volumbeständigkeit ist darin zu suchen, daß III A<sub>20</sub> aus einer nur 20% igen wässrigen Muttergallerte erhalten wurde, während III A<sub>30</sub> einer solchen von 30% Gelatinegehalt entstammt. Die geringere Volumbeständig-

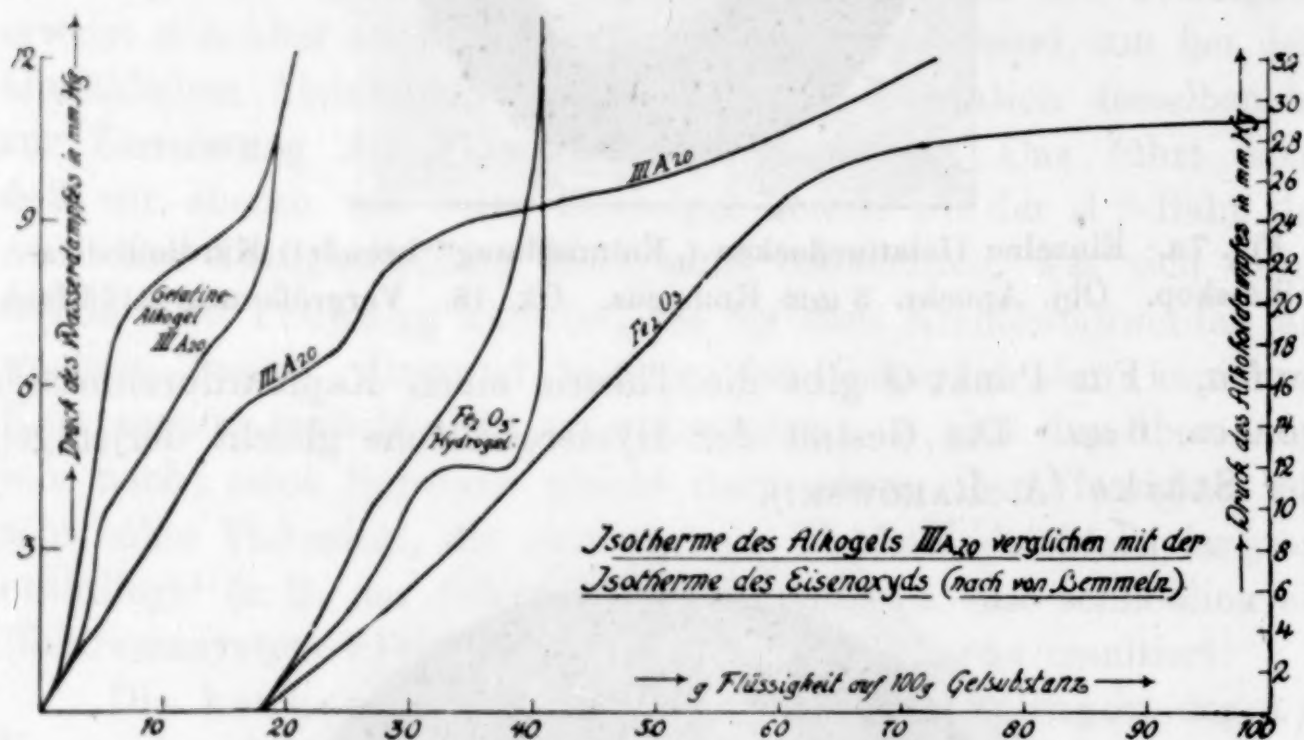


Fig. 8.

keit des Gels III A<sub>20</sub> hat naturgemäß auch eine etwas andere Gestalt seiner Hysteresisfläche zur Folge.

Die Kurvenstücke O<sub>2</sub> O<sub>3</sub> O<sub>2</sub> beider Gele (III A<sub>20</sub> und III A<sub>30</sub>) sind annähernd reversibel wie im Falle des Kieselsäuregels; sie sind dem gleichbenannten Teile des schematischen Diagramms<sup>2</sup> vollkommen analog. Die geringe Flüssigkeitsaufnahme von etwa 2% auf dieser Strecke erklärt sich demnach ebenso wie beim Gel der Kieselsäure: durch Entlastung der Spannungen des Gelgerüsts infolge Ausebnung der Menisken; das Gel und damit das Hohlräumvolumen dehnt sich innerhalb der Elastizitätsgrenzen der Gerüstsubstanz bis zum Verschwinden jeder Spannung.

<sup>1</sup> In Anbetracht der langen Dauer, welche die korrekte Aufnahme solcher Isothermen erheischt, war es nicht möglich, den Zyklus nochmals zu durchlaufen.

<sup>2</sup> Diagramm Fig. 1.



Es sei noch erwähnt, daß das Diagramm von III A<sub>20</sub> dem von VAN BEMMELEN am Eisenoxydgel aufgenommenen ähnelt, welches zum Vergleich hierneben wiedergegeben ist (Fig. 8).

### Das Gelatine-Alkogeel IV A. Einfluß der Gelatinesorte.

#### Die Gelatine-Alkogele V A und VI A.

Gel IV A wurde aus einer 20%igen Hydrogallerte einer ganz anderen Gelatinesorte<sup>1</sup> erhalten. Seine Isotherme nahm ich hauptsächlich deshalb auf, um sicher zu sein, daß die im Verlaufe der ersten Entleerung solcher Gele auftretenden Ausbuchtungen der A  $\beta$ -Kurve keine zufälligen, etwa in Verunreinigungen der Gelatine begründeten, sind, sondern durchaus gesetzmäßig sich wieder-

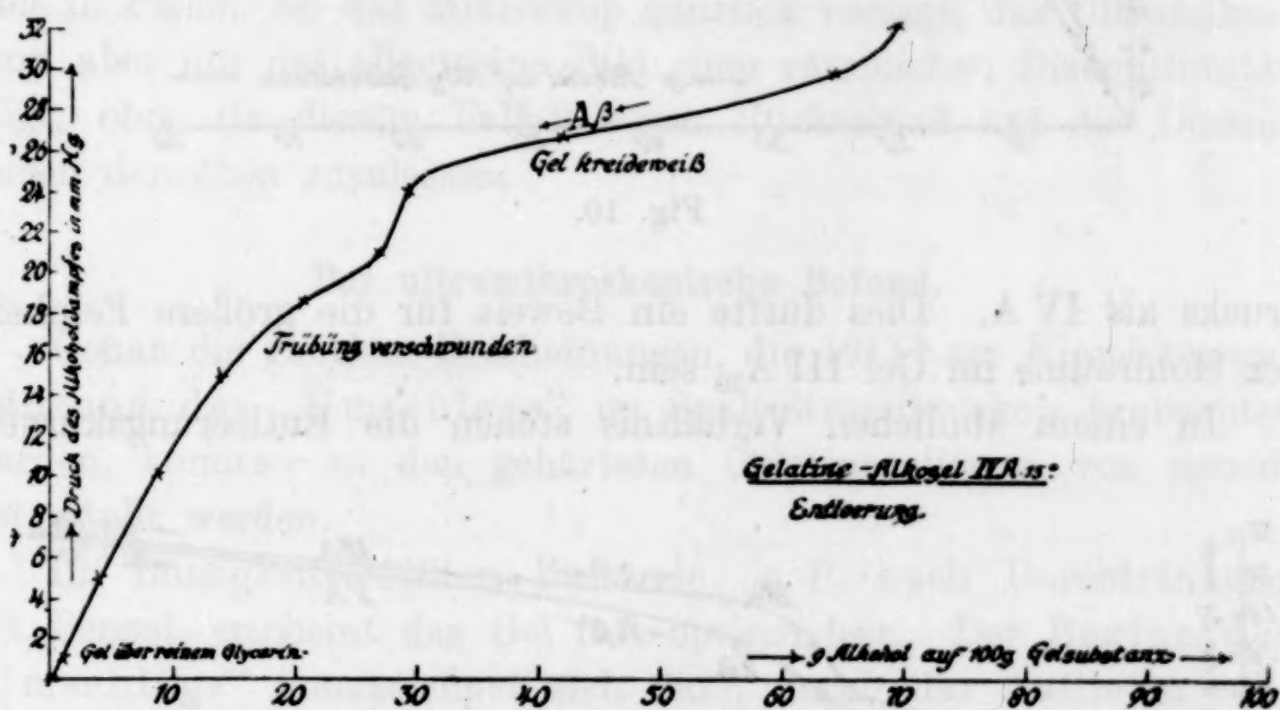


Fig. 9.

holende Vorgänge als Grundlage haben. In der Tat gleicht die Entleerungskurve von IV A<sup>2</sup> vollkommen den aus den Diagrammen der Gele III A<sub>20</sub> und III A<sub>30</sub> bekannten Bahnen der ersten Entleerung.<sup>3</sup>

Wenn auch die Charaktere der drei in Parallele gestellten Kurven gleich sind, so läßt sich doch ein unverkennbarer Einfluß der Gelatinesorte bemerken. Bringen wir die Entleerungsbahnen der beiden aus den 20%igen Hydrogallerten erhaltenen Alkogele in einem Diagramm (Diagramm Fig. 10) unter, so wird dieser Ein-

<sup>1</sup> „Spezialgelatine für Lichtfilter“ aus den Farbwerken Höchst a/M.

<sup>2</sup> Diagramm Fig. 9.

<sup>3</sup> Vgl. Seite 23.

fluß deutlich werden. Das Gel III A<sub>20</sub> zeigt bei gleichen Abszissen (Alkoholgehalten) eine beträchtlichere Erniedrigung des Dampf-

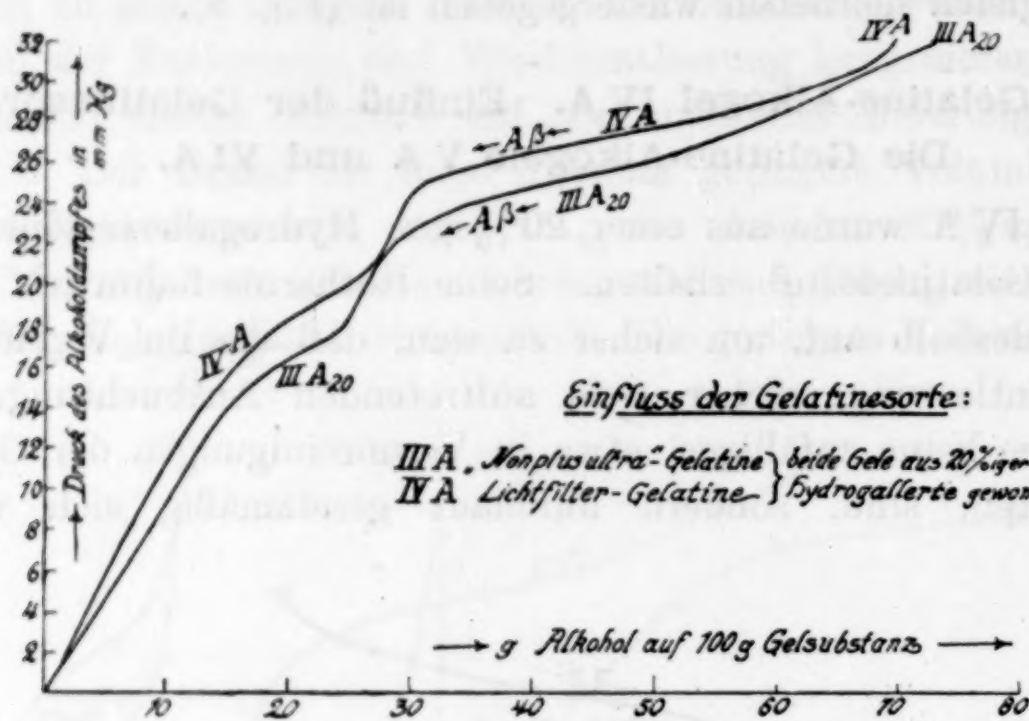


Fig. 10.

drucks als IV A. Dies dürfte ein Beweis für die größere Feinheit der Hohlräume im Gel III A<sub>20</sub> sein.

In einem ähnlichen Verhältnis stehen die Entleerungskurven

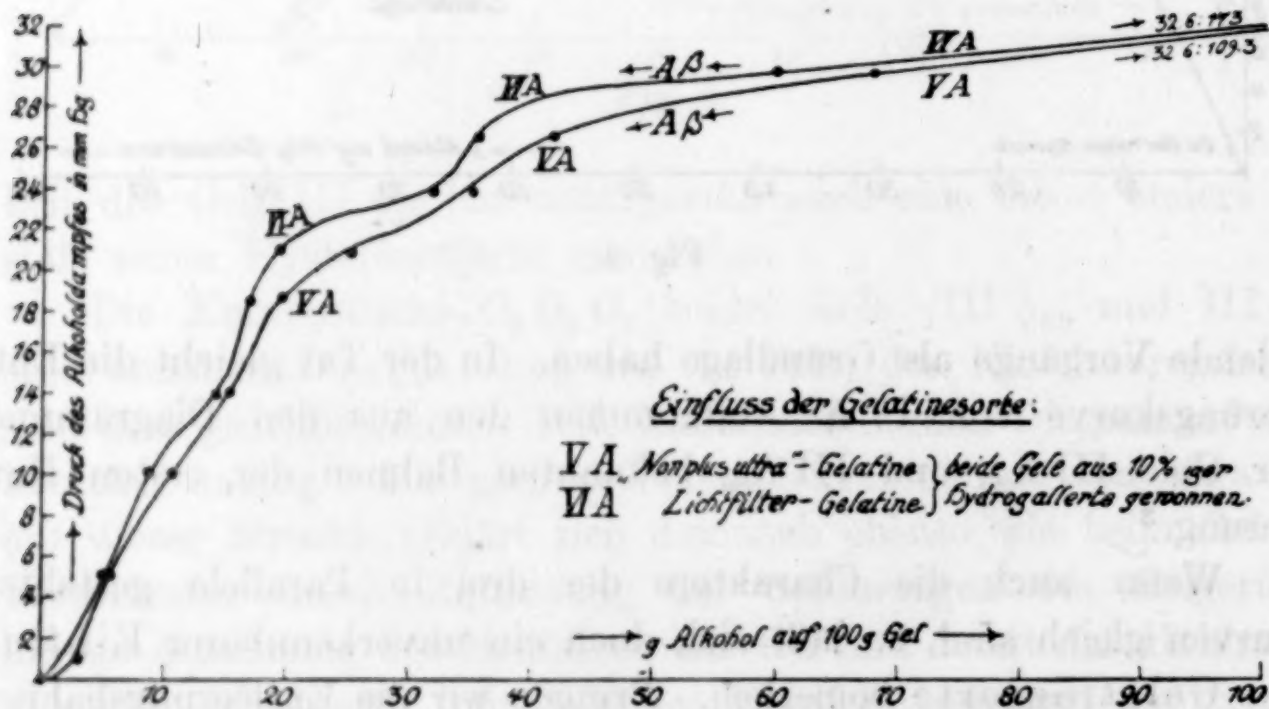


Fig. 11.

der Alkogele V A und VI A zueinander, die ebenfalls in einem Diagramm wiedergegeben sind (Diagramm Fig. 11). V A wurde aus derselben Gelatinesorte wie III A<sub>20</sub>, VI A aus der gleichen Sorte



wie IV A hergestellt. Bei beiden ging man von den 10% igen wässrigen Gallerten aus. VI A verliert beim Herabgehen auf die erste Dampfdruckstufe — also unter fast konstanter Dampfspannung — mehr als 100% seines Gesamtgehaltes an Alkohol<sup>1</sup>, wohl ein Beweis für das Vorhandensein sehr großer Hohlräume, die da entleert werden, oder eines sehr nachgiebigen Gerüsts. V A muß solche gröberen „Vakuolen“ in weit geringerer Anzahl enthalten als VI A: Nach dem Abdampfen von 50—60% Alkohol fällt der Dampfdruck bereits stark zu kleineren Werten ab, ein Beweis dafür, daß jetzt schon die dampfdruckerniedrigende Wirkung der Kapillarität erheblich zunimmt. Die Theorie gestattet auch hier eine Vermutung<sup>2</sup> bezüglich der Größenverhältnisse der räumlichen Struktur solcher Gele in Fällen, wo das Mikroskop gänzlich versagt, das Ultramikroskop aber nur das allgemeine Bild einer räumlichen Diskontinuität zeigt, ohne (in diesem Falle!) einen Rückschluß auf die Dimensionen derselben zuzulassen.

#### Der ultramikroskopische Befund.

Genau die gleichen Erscheinungen, die 1911<sup>3</sup> am Kieselsäuregel während des „Umschlags“ im Spaltultramikroskop beobachtet wurden, konnten an den gehärteten Gelatinegallerten von neuem festgestellt werden.

Im flüssigkeitserfüllten Zustande, z. B. nach Durchtränkung mit Benzol, erscheint das Gel fast optisch leer. Der Beginn des „Umschlags“ kennzeichnet sich dann durch das Auftreten submikroskopischer Heterogenitäten, die einem fortwährenden Wechsel ihrer Helligkeit und, beim Hineinwachsen in das Gebiet der mikroskopischen Auflösbarkeit, auch einem fortwährenden Wechsel ihrer Konturen unterworfen zu sein scheinen. Wir werden nicht fehlgehen, wenn wir in diesen Diskontinuitäten die in Form winziger Bläschen vorhandene Dampfphase<sup>4</sup> vermuten, zerteilt im Amikronenskelett des Gels. Ganz analog wie im Falle des Kieselsäuregels besteht der Bläscheninhalt aus Dampf, der von feinsten Gelwänden durchsetzt ist, die Bläschenwandung aber aus einem Gemisch der Gerüst-

<sup>1</sup> Auf trockene Gerüstsubstanz berechnet.

<sup>2</sup> Da das Gelatinegerüst auf  $A\beta$  ja noch veränderlich ist, so würde gemäß der Voraussetzung eine Berechnung der Hohlräume hier nicht einwandfrei sein.

<sup>3</sup> R. ZSIGMONDY, *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 359ff.; W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* 73 (1911), 165ff.

<sup>4</sup> Vgl. Seite 10.

substanz mit dem flüssigen Imbibitionsmittel; der Brechungsunterschied von Wand und Inhalt bedingt das Sichtbarwerden der Heterogenität im Ultramikroskop.

Im weiteren Verlauf des „Umschlags“ wird von den größer und größer werdenden Bläschen immer mehr Licht abgelenkt, so daß es schließlich unmöglich wird, in der blendenden Lichtfülle weiterhin Beobachtungen anzustellen.

Das entleerte Gel zeigt im Gegensatz zu manchen fast optisch leeren Gelproben der Kieselsäure eine sehr deutliche Heterogenität großer Feinheit, die sich jedoch von derjenigen des „Umschlags“ leicht unterscheiden läßt.

Dieser ultramikroskopische Befund läßt gleichfalls auf eine wesensähnliche Bauart der gehärteten Gelatinegele mit dem Gel der Kieselsäure schließen.

#### **Zusammenfassung der an den Gelatine-Alko- und Benzol-Gelen erhaltenen Versuchsergebnisse.**

Die Alko- und Benzolgele der Gelatine zeigen, abgesehen von einigen — den allgemeinen Charakter nur wenig berührenden — Besonderheiten, die in den mechanischen Eigenschaften ihres Gelgerüsts begründet sind, eine weitgehende Gleichartigkeit bezüglich des Verlaufes und der Hysteresiszyklen ihrer Dampfspannungsisothermen mit solchen an Kieselsäure- und anderen -gelen erhaltenen Kurvenzügen. Allen Kurvenbildern liegt ein gemeinsamer Typus zugrunde, wie er in idealer Vollkommenheit durch das schematische Diagramm des Wasserzyklus im Gel der Kieselsäure, welches VAN BEMMELEN entwarf, etwa dargestellt wird. Diese Übereinstimmung deutet auf eine gemeinsame ursächliche Grundlage der gleichverlaufenden Vorgänge hin: Dampfdruckerniedrigung der Imbibitionsflüssigkeiten durch die Wirkung der Kapillarität in einem amikroskopisch feinen Hohlraumssystem. Eine solche Gemeinsamkeit im Verhalten bei Flüssigkeitsentleerung und -füllung läßt sich, als Folgerung aus der Theorie ZSIGMONDYS, für alle porösen Körper mit feinkapillaren Hohlräumen und hinreichend widerstandsfähigen Hohlraumwänden voraussehen, sofern sekundäre Prozesse, wie etwa chemische Reaktionen zwischen Gerüstsubstanz und imbibierter Flüssigkeit, als ausgeschlossen gelten dürfen.

Die Theorie, in ihrer Anwendung auf die Isothermen volumbeständiger Gele, bietet eine wertvolle Ergänzung zur Ultra-



mikroskopie, indem sie uns Aufschluß verschafft über die Feinheiten der räumlichen Struktur, von denen uns das Ultramikroskop allein keine befriedigende Vorstellung mehr zu geben vermag.

**Folgerungen bezüglich der von O. Bütschli behaupteten  
„Wabenstruktur“ der Gelatinegallerten.**

Eine bereits im Jahre 1911 veröffentlichte Untersuchung über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten<sup>1</sup> gelangte u. a. zu dem Endergebnis, daß die Struktur der Gelatinegallerten eine sehr viel feinere ist, als die BÜTSCHLISCHE Wabentheorie behauptet. BÜTSCHLI kam, wie bekannt, bei Gallerten der Gelatine speziell dadurch zur Beobachtung von Strukturbildern, daß er dieselben in dünner Schicht auf einem Deckglas oder einem Objektträger in Härtemitteln (Alkohol, Chromsäure u. a.) gerinnen ließ. Daß hierbei ganz naturnotwendig gröbere Diskontinuitäten, die sich zwar für die mikroskopische Beobachtung recht gut eignen, aber zu der wahren Gallertstruktur keine wesentliche Beziehung haben, auftreten mußten, das erhellt allein aus folgenden Tatsachen:

1. Würfel aus Gelatinegallerte vermindern bei der allmählichen Härtung mittelst Alkohol ihr Volumen um mehr als 50%.<sup>2</sup>
2. Es ist schon von BÜTSCHLIS<sup>3</sup> eigenen Versuchen her bekannt, daß solche Hydrogallertwürfel der Gelatine beim plötzlichen Härten durch Einwerfen in absoluten Alkohol eine weitgehende Schrumpfung erleiden.

Die erste Tatsache wurde von BÜTSCHLI merkwürdiger Weise nicht erkannt. Aber schon im Lichte der zweiten Tatsache können wir nicht gut die erwähnten Gerinnungsstrukturen für wahre Gallertstrukturen nehmen, dem Alkohol also gewissermaßen „nur“ die Rolle eines Fixationsmittels zuerkennen. Die Deformation eines Würfels in Alkohol ist eine allseitige; fixiert man die Gallerte einseitig auf dem Deckglas, so ist leicht einzusehen, daß die Wirkung des Alkohols jetzt in inneren Zerreißen der wahren Struktur<sup>4</sup>, d. h. in dem Auftreten grober Diskontinuitäten bestehen muß. Solche Zerreißen werden verständlicher, wenn man be-

<sup>1</sup> W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 125—172.

<sup>2</sup> Vgl. Seite 46 im Anhang: Tabelle 1, Spalte III.

<sup>3</sup> O. BÜTSCHLI, l. c. (1896), 5ff.

<sup>4</sup> Hervorgerufen durch teilweise — infolge Haftens am Deckglas — behindertes Schrumpfen.

denkt, daß die unveränderte Gallerte eine amikroskopische Heterogenität besitzt, auf deren Basis, wie 1911 dargelegt wurde<sup>1</sup>, sich solche Gerinnungsbilder leicht entwickeln können. Dies ist aber auch der einzige Zusammenhang, der zwischen der wahren Struktur unveränderter Hydrogallerten und der „sekundären“ Struktur so behandelter Systeme besteht. Ein Bild oder einen Maßstab für die Beurteilung der wahren Gallertstrukturen vermag eine solche Methodik ihrer „Sichtbarmachung“ nicht zu geben.

Außer zu den ultramikroskopischen Befunden<sup>2</sup> stehen BÜTSCHLIS Ansichten über den Bau von Galleiten in Widerspruch zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bezüglich der Dampfspannungsisothermen von Gelatinealkogelen und -benzogenen. Die Kapillaritätstheorie der Gele ist es hier, die, wie wir sahen, einen Maßstab für die Größe der Hohlräume in einem solchen Gel liefert. Da finden sich denn nun Kapillardurchmesser, die in überwiegender Mehrzahl um das 30—100 fache kleiner sind als die BÜTSCHLISchen Waben, welche die im Vergleich mit den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen enorme Größe von 700—800  $\mu$  besitzen sollen. Daß solche Kapillaren keine merkliche Dampfdruckerniedrigung mehr zu geben vermögen, erhellt ohne weiteres aus obigen Ausführungen.<sup>3</sup> Wenn aber die BÜTSCHLISchen Hohlräume zu dieser Funktion nicht mehr befähigt sind, so beteiligen sie sich ja gar nicht an einer der wichtigsten und grundlegenden Eigenschaften eines Gels; es sind dann gewissermaßen nur „tote“ Hohlräume, die gegenüber der sehr viel feineren, wirksamen Struktur des Gels eine unbedeutende Rolle spielen.

### Wässerungsisotherme und Wasserzyklus der Kokosnußkohle.

Die isotherme Aufnahme von Gasen durch Kohlearten hat schon den Gegenstand einer ganzen Reihe von Untersuchungen<sup>4-12</sup> ge-

<sup>1</sup> W. BACHMANN, l. c., Seite 156.

<sup>2</sup> R. ZSIGMONDY, 1911, l. c., 359—361; W. BACHMANN, 1911, l. c., 169—171.

<sup>3</sup> Vgl. Seite 55 im Anhang die Tabellen der Kapillarradien.

<sup>4</sup> TH. DE SAUSSURE, *Gilberts Ann. d. Phys.* 47 (1814), 112; *Thomsons Ann. of Philosophy* 6 (1815), 241. — <sup>5</sup> TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.* 78 (1906), 9. —

<sup>6</sup> MC BAIN, *Phil. Mag.* [6] 18 (1909), 916. — <sup>7</sup> IDA HOMFRAY, *Proc. Roy. Soc. A* 84 (1910—1911); *Zeitschr. phys. Chem.* 74 (1910), 129. — <sup>8</sup> ARRHENIUS, *Medd. K. Ventensk. Nobelinst.* 1912, 2, Nr. 7. — <sup>9</sup> J. B. FIRTH, Die Sorption von Wasserstoff durch Holzkohle bei Temperaturen der flüssigen Luft, *Zeitschr. phys. Chem.* 86 (1914), 294—308. — <sup>10</sup> P. CHAPPUIS, *Ann. d. Phys. u. Chem.* 19 (1883), 21. — <sup>11</sup> A. TITOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* 74 (1910), 641. — <sup>12</sup> W. HEMPEL u. G. VATER, Über die Adsorption von Gasen durch Kohle und einige andere poröse Körper, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 18 (1912), 724.



bildet. Die einschlägigen Experimente erstreckten sich größtenteils auf das Gebiet der Aufnahme von solchen Stoffen durch Kohle, die sich im „echten“ Gaszustande, d. h. weit oberhalb ihrer Siedetemperatur befanden. Erst neuerdings hat W. A. PATRICK<sup>1</sup> nach dem Vorgange von P. CHAPPUIS<sup>2</sup> auch die Aufnahme von Gasen in der Nähe ihres Kondensationspunktes, und zwar außer an Kohle, die aus der Schale der Kokosnuß gewonnen war, vorzugsweise am Gel der Kieselsäure geprüft. In einer ganz neuen Arbeit haben sich G. C. SCHMIDT und B. HINTELER<sup>3</sup> gleichfalls mit der Adsorption von Dämpfen durch Kohle (Knochenkohle) befaßt. Auf diese Arbeit wird noch zurückzukommen sein.

Ein uns im Bereiche des vorliegenden Themas besonders interessierendes Ergebnis der PATRICKSchen Arbeit besteht in der Tatsache, daß Gase sich beträchtlich oberhalb ihrer Verflüssigungstemperatur und unterhalb des zugehörigen Druckes in einem Kieselsäuregel zu kondensieren und dessen Poren als Flüssigkeit zu erfüllen vermögen. Wie bei anderen Flüssigkeiten ist die dampfdruckerniedrigende Wirkung der Kapillarität auch in diesem Falle sehr bedeutend, so daß Gase bei höheren Temperaturen und tieferen Drucken im flüssigen Aggregatzustand im Gel zu bestehen vermögen<sup>4</sup>, als es sonst der Fall ist. Im Gang der Isothermen kennzeichnete sich das Auftreten der flüssigen Phase durch einen Knick in der Kurve. Dies nur nebenbei.

Schon nach Versuchen von DEWAR, BAERWALD und BERGER hatte sich die Kokosnußkohle, sowohl die aus dem Fleisch wie die aus der Schale gewonnene, als ein erstklassiges Adsorbens unter den Holzkohlen überhaupt erwiesen; sie ist ihrem ganzen Verhalten nach ein höchst feinporöses Gebilde. Ein Versuch ihre Dampfspannungsisothermen für Wasser aufzunehmen, erschien mir von vornherein vielversprechend. Die Resultate dieser Untersuchung entsprachen denn auch völlig den gehegten Erwartungen, wie ein Blick auf das Diagramm Fig. 12 überzeugt.

Wir wollen unser Augenmerk zunächst auf die Kurven der Entwässerung und Wiederwässerung (also der zweiten Wässe-

<sup>1</sup> W. A. PATRICK, Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure, Inaug.-Dissert. Göttingen 1914.

<sup>2</sup> P. CHAPPUIS, *Ann. d. Phys. u. Chemie* 19 (1883), 21.

<sup>3</sup> G. C. SCHMIDT und B. HINTELER, Über Adsorption, *Zeitschr. phys. Chem.* 91 (1916), 103—123.

<sup>4</sup> W. A. PATRICK, l. c., Seite 27ff.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 100.

rung) richten. Zum Unterschied vom Gel der Kieselsäure und den anderen besprochenen Gelen bemerken wir im Druck-Konzentrationsdiagramm der Kohle das Vorhandensein von zwei Hysteresiszyklen, welche durch Schraffierung hervorgehoben sind. Diese Erscheinung dürfte auf die Existenz zweier Hohlraumssysteme mit sehr verschiedenartigem Kapillardurchmesser hindeuten; davon würde das feinere den Dampfdruck stark erniedrigen, während dem zweiten, gröberen System ein weniger starker Einfluß auf den Dampfdruck zukommt. Das Zusammenlaufen der Wiederwässerungs- mit der Entwässerungsisotherme im Punkte  $O_2$  deutet auf vollständige Füllung der feineren Kapillaren, ehe die groben benetzt werden, die abermalige Trennung im Punkte  $O_2'$  auf Ausbildung

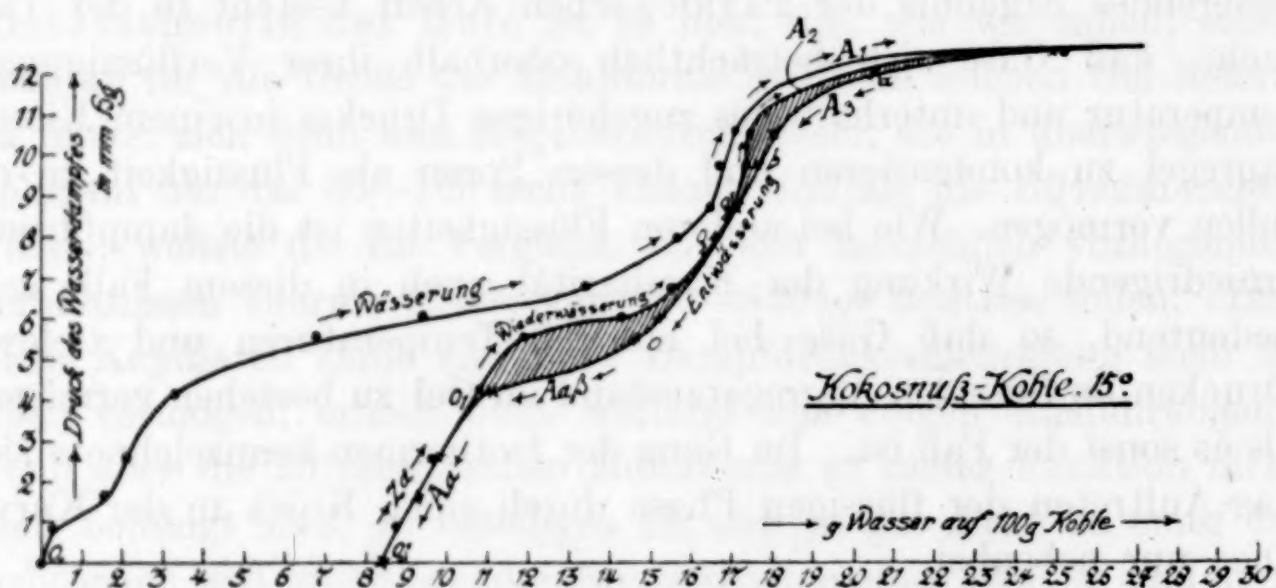


Fig. 12.

von Menisken größeren Krümmungshalbmessers bei der Wiederwässerung, folglich also auch höheren Dampfdruckes bei gleichem Wassergehalt; es ist nämlich wohl denkbar, daß sich im Gel auch bei Erfüllung der feineren Hohlräumchen mit Flüssigkeit, in den gröberen noch nicht erfüllten Kapillaren Benetzungsbehinderungen fühlbar machen. Dann läge dieselbe Ursache und auch dasselbe Phänomen vor, welches wir von den Füllungskurven unserer Gele her kennen und beurteilen lernten und welches die Hysteresis bedingt. Die starke Wasseraufnahme längs  $A_2$  entspricht der Füllung dieses zweiten (gröberen) Hohlraumsystems, die Abgabe längs  $A_3$  seiner Entleerung.

Was die Größenverhältnisse<sup>1</sup> der tensionsvermindernden Kapillaren anlangt, so werden auf Kurventeil  $A_3$ , welcher dem oberen

<sup>1</sup> Vgl. darüber Seite 19, Fußnote 1.



Zyklus angehört, die gröberen Kapillaren des Gels entleert, so zum Beispiel bei *a* solche von 40, bei *b* solche von  $10\ \mu\mu$  Durchmesser; auf Kurventeil *A a  $\beta$*  (*O O<sub>1</sub>*), welcher dem unteren Zyklus angehört, dampft Wasser aus den feineren Kapillaren ab, für die sich Durchmesser von  $5.8\ \mu\mu$  bis hinab zu solchen von  $5.2\ \mu\mu$  ergeben.

Einen höchst merkwürdigen Verlauf zeigt nun die Kurve der ersten Wässerung unserer Kokosnußkohle. Vor allem entnehmen wir dem Diagramm die überraschende Tatsache, daß die Kohle bei diesem Vorgang eine irreversible Substanzaufnahme von mehr als 8% erfahren haben muß<sup>1</sup>, die auch trotz vielfachen Evakuierens über konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 15° nicht wieder rückgängig zu machen war.

Die Analyse der Kohle ergab einen Aschengehalt von nur 0.76%. Hinsichtlich ihrer Reinheit steht die Kohle zwischen zwei von FIRTH<sup>2</sup> verwendeten Sorten. Als Bestandteile dieser geringen Menge Asche wurden qualitativ festgestellt Fe, Ca, K, Na, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Phosphorsäure, SO<sub>4</sub>'', Cl'. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß diese Bestandteile bei ihrer Geringfügigkeit keinerlei Einfluß auf die irreversible Stoffaufnahme gehabt haben, geschweige denn als Ursache derselben hingestellt werden können.

Ein Wägungsfehler liegt ferner nicht vor; das Gefäß hatte sogar nach Abschluß der großen Serie von Wägungen eine Kleinigkeit (0.0019 g) an Gewicht verloren. Also haben wir uns mit der Tatsache der unter gewöhnlichen Bedingungen irreversiblen Stoffaufnahme abzufinden. Der Stoff konnte nur Schwefelsäure oder Wasser sein.

Ein Auskochen der Kohle ließ keine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reaktion im Absud erkennen. Auch nach dem Verbrennen der Kohle in der Soda-Salpeterschmelze gab Bariumchlorid in der Lösung der mit HCl neutralisierten Schmelze keinen Niederschlag.

Es bleibt daher nur die Möglichkeit, daß etwa 8% Wasser irreversibel, d. h. im Vakuum über konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 15° nicht mehr entfernbar, von der Kohle aufgenommen wurden. Obgleich dieses Ergebnis durch die mitgeteilte Untersuchung sichergestellt erscheint, ist es doch so merkwürdig, daß

<sup>1</sup> Die Entwässerungskurve mündet nicht im Koordinatenanfangspunkt, sondern bei Abszisse 8.4.

<sup>2</sup> Aus der Schale der Kokosnuß erhielt J. B. FIRTH eine Kohle von 0.93% Aschengehalt, nach der Digestion derselben mit Salzsäure eine solche von 0.41% l. c., Seite 297.

ich dasselbe hier nur vorbehaltlich einer weiteren Nachprüfung, die ich bald auszuführen gedenke, erwähne.

Indessen sei schon hier auf eine Erklärung dieser Erscheinung hingewiesen, welche sich im Anschluß an Versuche Mc BAINS<sup>1</sup> über die „Sorption“ des Wasserstoffes durch Holzkohle bietet.

Mc BAIN vermochte experimentell zwischen zwei Bindungsformen des Wasserstoffes in der Kohle zu unterscheiden: zwischen „adsorbiertem“ und „absorbiertem“ Gas; der adsorbierte Wasserstoff verhält sich wie ein an einer Oberfläche verdichtetes Gas<sup>2</sup> und kann beim Evakuieren wieder leicht entfernt werden, während das absorbierte Gas, das wir uns in der Kohle als in Form einer festen Lösung vorstellen können, außerordentlich schwer, manchmal erst durch Erhitzen oder stundenlang fortgesetztes Auspumpen wieder auszutreiben ist. In gleicher Weise braucht der Adsorptionsvorgang, die „Sättigung“ der „inneren Oberfläche“, nur wenige Minuten, während die Absorption (feste Lösung) bis zur Erreichung des Gleichgewichtes viele Stunden beansprucht.<sup>3</sup> Nun handelt es sich bei diesen Versuchen wie gesagt um Aufnahme (Sorption)<sup>4</sup> von Gasen, die sich weit oberhalb ihrer Siedetemperatur befinden; dennoch läßt sich ein Teil des Gases, eben dieser fest gelöste Anteil, nur schwer entfernen. Wir werden danach nicht fehlgehen, wenn wir vermuten, daß der bei 15° absorbierte Wasserdampf noch erheblich fester von der Kohle zurückgehalten wird als im echten Gaszustand befindliche Stoffe; dann würde sich die hier aufgefundene Tatsache ohne weiteres erklären und wir hätten mit eigentlich drei Bindungsformen des Wassers in der Kohle zu rechnen: nämlich

1. mit Absorption oder fester Lösung,
2. mit Adsorption und
3. mit kapillarer Bindung.

Wie aus dem Protokoll zu entnehmen ist, wurden die einzelnen Punkte der Wässerungskurve (wie überhaupt des ganzen Diagramms) dadurch erhalten, daß man den einem bestimmten Dampfdruck zugehörigen Wassergehalt der Kohle dann als vorliegend ansah,

<sup>1</sup> Mc BAIN, *Phil. Mag.* [6] 18 (1909), 916.

<sup>2</sup> Vgl. WEIDELE, *Pogg. Ann.* 59 (1843).

<sup>3</sup> Nach Versuchen von Mc. BAIN (l. c.) und J. B. FIRTH (l. c.).

<sup>4</sup> Der von Mc. BAIN vorgeschlagene Ausdruck „Sorption“ ist sehr zweckmäßig; er begreift sowohl Absorption (Lösung) wie Adsorption (Oberflächenverdichtung) in sich.



wenn die weitere Aufnahme (bzw. Abgabe) von Wasser sich innerhalb von mindestens 24 Stunden nur noch in der 4. Dezimale des Totalgewichtes bemerkbar machte, also ungefähr innerhalb der Wägungsfehler lag. Aus der Form der Wässerungskurve ergibt sich nun unter diesen Umständen eine Verzögerungserscheinung<sup>1</sup> bei der Aufnahme des „irreversibel“ gebundenen Wassers, für die ich einstweilen noch keine befriedigende Erklärung finde. Man könnte eben nur sagen, daß zum Hineinpressen des Wasserdampfes in die feineren und feinsten Porenkanälchen der Kohle bis zu einem gewissen Grad wachsende Drucke erforderlich sind. Bei 5–7 mm Druck erfolgt stärkere H<sub>2</sub>O-Aufnahme als bei niedrigeren Drucken; die Kurve verläuft weniger steil. Eine Stütze für eine solche Auffassung bietet sich in der Analogie der Ultrafiltration, wo mit wachsender Konzentration und wachsendem osmotischen Druck des Kolloids<sup>2</sup> die Membranporen zunehmend leichter von demselben passiert werden, derart, daß z. B. der hochmolekulare Farbstoff die Membran zunächst noch nicht durchdringt, sondern sich über dem Ultrafilter anreichert und erst dann, wenn höhere Konzentrationen erreicht sind, das Filter passiert.<sup>3</sup>

Die im Dampfraum über 5%iger Schwefelsäure<sup>4</sup> bei 15° im luftgefüllten Exsikkator gewässerte Kohle ließ beim Einwerfen in Wasser keine weitere Gasabgabe erkennen. Wir dürfen daher vermuten, daß neben den beiden beschriebenen Hohlraumssystemen ein etwa noch gröberes für die räumliche Struktur der untersuchten Kohle nicht mehr in Betracht kommt.

G. C. SCHMIDT und B. HINTELER<sup>5</sup> untersuchten, wie erwähnt, die Aufnahme der verschiedensten Dämpfe durch Knochenkohle; unter anderem prüften sie auch das Gesetz, nach dem sich die Adsorption des Wasserdampfes an der Kohle vollzieht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind mit meinen eigenen schon deshalb nicht vergleichbar, weil die beiden Forscher den Versuch nicht bis zum

<sup>1</sup> Zunächst sollte man fordern, daß die 8% „irreversibel“ aufgenommenen Wassers (vgl. S. 35) eigentlich längs der Abszisse in die Kohle eintreten müßten, da dieses Wasser ja keinen Dampfdruck späterhin äußert, wie sich unmittelbar daraus ergibt, daß es nicht weggepumpt werden kann.

<sup>2</sup> Oder hochmolekularen gelösten Farbstoffes usw.

<sup>3</sup> Diese Beobachtung wurde allgemein von DUCLAUX, MALFITANO u. a. sowie von ZSIGMONDY und dem Verfasser selbst wiederholt gemacht, an hochmolekularen Farbstoffen, am kolloiden Eisenoxyd usw.

<sup>4</sup> Tension nahezu die des reinen Wassers bei 15°: 12.5 mm.

<sup>5</sup> l. c.

maximalen Dampfdruck des Wassers (bei 15°: 12,7 mm) durchführten, sondern nur bis zu einem Druck von 7 mm. Allem Anschein nach befanden sich damit bei ihrer offenbar sehr grobporigen Knochenkohle noch nicht in dem Gebiet, in welchem die Kapillaren sich voll mit Flüssigkeit zu erfüllen beginnen bzw. bereits erfüllt haben. Zudem nahmen sie nur die Wässerungskurve ihrer Kohle auf, studierten aber nicht die Entwässerungskurve, so daß sie zu einer Beobachtung der Hysteresis gar nicht kommen konnten. Wie wir gesehen haben, ist zur Charakterisierung der räumlichen Strukturverhältnisse die Ausarbeitung eines ganzen Zyklus wünschenswert, vor allem aber die Kenntnis der Entleerungskurve unumgänglich erforderlich.

Auch im Aufnahmevermögen unterscheidet sich die Knochenkohle der beiden genannten Autoren wesentlich von meiner Kokosnußkohle. Bei einem Druck von 7 mm hat die Kokosnußkohle fast dreimal soviel Wasser aufgenommen wie die Knochenkohle von SCHMIDT und HINTELER.

### **Dampfspannungsisothermen anderer Körper mit Gelstruktur.**

Der Permutit. Der „Permutit“ ist ein fabrikmäßig<sup>1</sup> gewonnenes Produkt, welches für die chemische Technik, so namentlich für die Wasserreinigung Bedeutung besitzt. In seiner chemischen Zusammensetzung ist es einem Zeolith, dem Chabasit, nahe verwandt. Das für die vorliegende Untersuchung verwendete Präparat<sup>2</sup> wird technisch nach einer Methode erhalten, nach welcher allgemein die Darstellung von Permutiten erfolgt:

Tonerdesilikate werden eventuell unter Quarzzuschlag mit Alkalikarbonaten geschmolzen und die glasartige Schmelze darauf mit heißem oder kaltem Wasser ausgezogen. Es bilden sich auf diese Weise Kalium- oder Natriumpermutite, die sich ohne weiteres durch Austausch in andere Permutite z. B. Calciumpermutite verwandeln lassen. Die gleichen Produkte können auch direkt auf nassem Wege gewonnen werden, nämlich durch Versetzen einer Lösung von Ton-

<sup>1</sup> Calciumpermutit von J. D. RIEDEL, Berlin.

<sup>2</sup> Das Präparat ist das gleiche, welches G. WIEGNER seinen Untersuchungen „zum Basenaustausch in der Ackererde“ zugrundegelgt hat. Es wurde dem Institut für anorganische Chemie von Herrn Professor WIEGNER freundlichst überlassen. Die von WIEGNER durchgeführte Analyse ergab: 42.66% SiO<sub>2</sub>, 0.35% CO<sub>2</sub>, 19.95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.68% CaO, 5.47% K<sub>2</sub>O, 22.86% H<sub>2</sub>O: 99.97%.



erdehydrat in Natronlauge mit Kieselsäurehydrat und Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei die Masse unter Aufquellen den Permutit ergibt.

Die Gelnatur, vor allem die Porosität dieser Produkte wurde bereits von WIEGNER<sup>1</sup> ausführlich festgestellt. Für das Vorhandensein eines Hohlraumsystems spricht das dem trockenen Kieselsäuregel in jeder Beziehung gleichartige Verhalten des Permutits. So läßt das trockene Produkt beim Einbringen in Wasser (genau wie das trockene  $\text{SiO}_2$ -Gel) Luft aus seinen zahllosen Porenkanälchen entweichen, wobei hier wie dort ganz dieselben Erscheinungen des

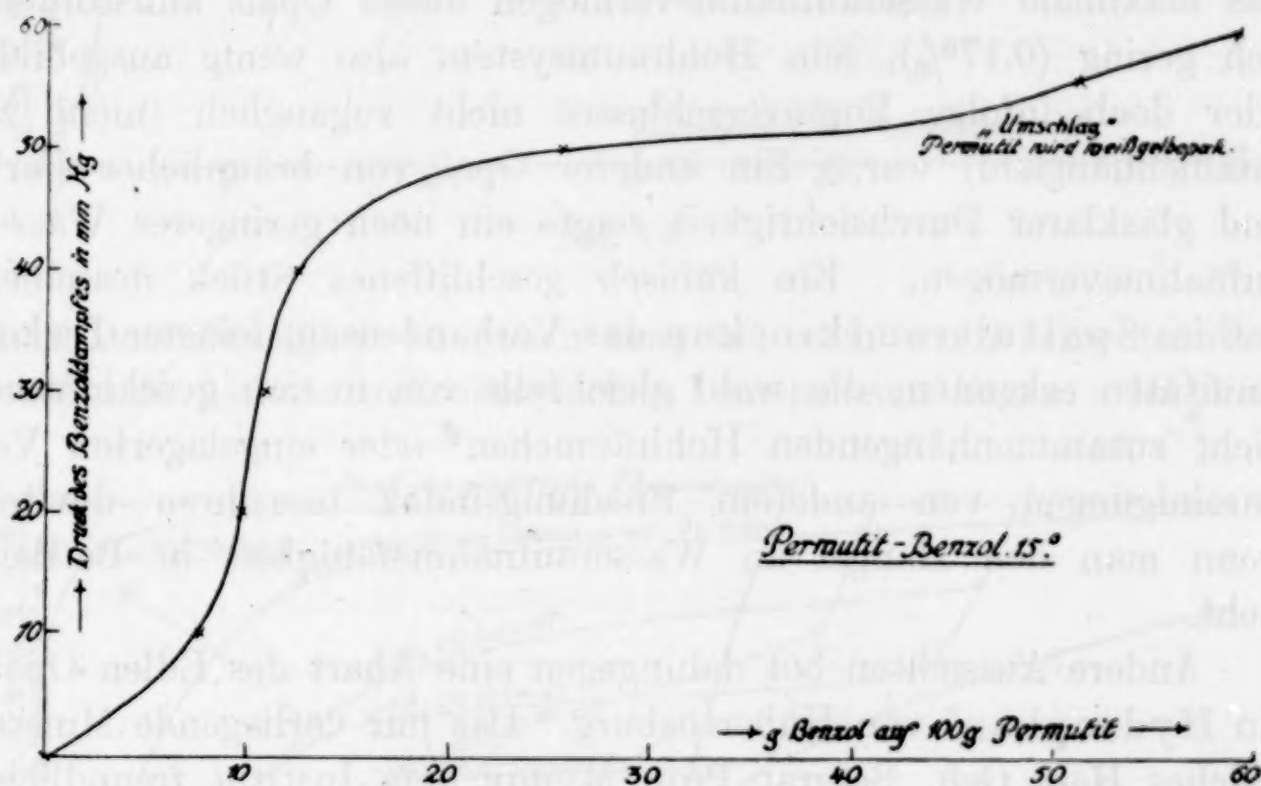


Fig. 13.

Zerknisterns des Gelstückchen zu beobachten sind. Gegenüber Kolloiden verhält sich der Permutit gleichfalls wie ein Ultrafilter, ähnelt also auch darin dem (trockenen) Gel der Kieselsäure.

Der Verlauf seiner Benzol-Dampfdruckisotherme (Diagramm Fig. 13) erinnert ganz und gar an die Isothermen gealterter (fester) Kieselsäuregele. Die Isotherme wurde aufgenommen, um über die Größenverhältnisse der feinen Hohlräumchen einen Anhalt zu gewinnen. Deutlich zu bemerken ist schon rein äußerlich das Umschlagsgebiet, in welchem der Permutit eine starke gelblich-weiße Trübung durchmacht, die sich späterhin deutlich mehr und mehr verliert; also begegnet uns auch hier wiederum der Typus des

<sup>1</sup> Journ. f. Landwirtschaft (1912), 130ff.

Kieselsäuregels. Für das Gebiet der Trübung ergibt die Hohlraum-berechnung, daß die größten zuerst entleerten Hohlräume einen Durchmesser von  $20\mu$  und darüber haben.

Auch über die Struktur dieses wichtigen Materials vermag uns also die Dampfdruckisotherme Aufschlüsse zu geben, die das Ultramikroskop und erst recht das Mikroskop versagen.

Der Hydrophan. Es war von großem Interesse, auch einmal ein mineralisches Kieselsäuregel auf seine Dampfdruckisothermen zu prüfen. Zunächst wurden Versuche von mir an einem Edlen Opal von Queensland beabsichtigt. Es erwies sich indessen alsbald, daß das maximale Wasseraufnahmevermögen dieses Opals außerordentlich gering ( $0.17\%$ ), sein Hohlraumsystem also wenig ausgebildet oder doch infolge Porenverschlusses nicht zugänglich (nicht zusammenhängend) war. Ein anderer Opal von bräunlicher Farbe und glasklarer Durchsichtigkeit zeigte ein noch geringeres Wasseraufnahmevermögen. Ein kubisch geschliffenes Stück desselben<sup>1</sup> ließ im Spaltultramikroskop das Vorhandensein feinsten Diskontinuitäten erkennen, die wohl gleichfalls von in sich geschlossenen nicht zusammenhängenden Hohlräumchen<sup>2</sup> oder eingelagerten Verunreinigungen von anderem Brechungsindex herrühren dürften, wenn man den Mangel an Wasseraufnahmefähigkeit in Betracht zieht.

Andere Aussichten bot dahingegen eine Abart des Edlen Opals, ein Hydrophan<sup>3</sup> von Hubertusburg. Das mir vorliegende Mineral, welches Herr Geh. Bergrat Prof. MÜGGE dem Institut freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, zeigte — wenn auch in geringerem Maße — das Farbenspiel des Edlen Opals und wurde, in Wasser gebracht, unter reichlicher Aufnahme desselben und unter Ausstoßen von Luftblasen durchscheinend („Hydrophan“). Es besitzt also ganz wie das künstliche Gel der Kieselsäure ein wohlausgebildetes Hohlraumsystem. Seine maximale Wasseraufnahme im Dampfraum beträgt, wie die Isotherme zeigt,  $17.6\%$ , bei direkter Durchtränkung ca.  $34\%$ .

<sup>1</sup> Von Herrn Geh. Bergrat Prof. MÜGGE dem Institut überlassen.

<sup>2</sup> Vielleicht zum Teil den von BÜTSCHLI in solchen Opalen mikroskopisch wahrgenommenen „Waben“ entsprechend, wobei es jedoch als wahrscheinlich anzusehen ist, daß BÜTSCHLI Haufwerke winzigster Hohlräumchen, die nicht mehr objektähnlich abgebildet werden können, als solche „Waben“ ansprach. Vgl. Verh. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Vereins. N. F. 6 (1900), 326ff.

<sup>3</sup> Fundort: Hubertusburg in Sachsen.



Die Entwässerungsisotherme des Hydrophans wird hier wiedergegeben, um zu zeigen, daß ein anerkannt feinporöses Gebilde noch lange keine größere Tensionsverminderung für die Hauptmenge

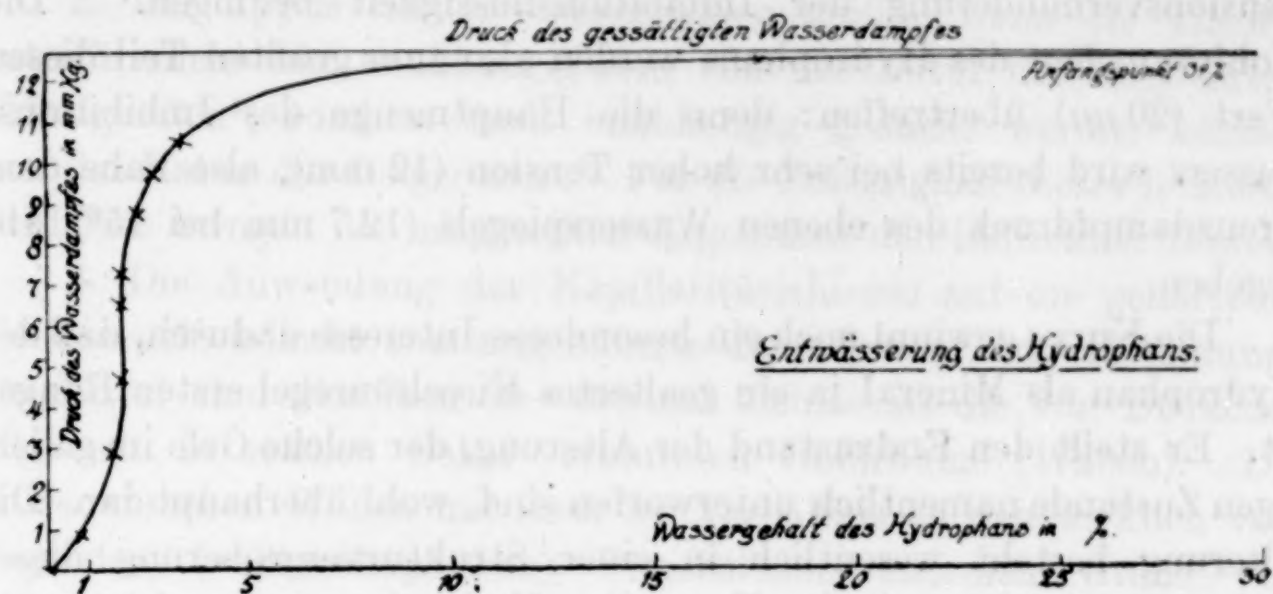


Fig. 14.

seiner Innenflüssigkeit zu geben braucht, auch wenn seine feineren Hohlräume jenseits mikroskopischer Dimensionen liegen. Im Ver-

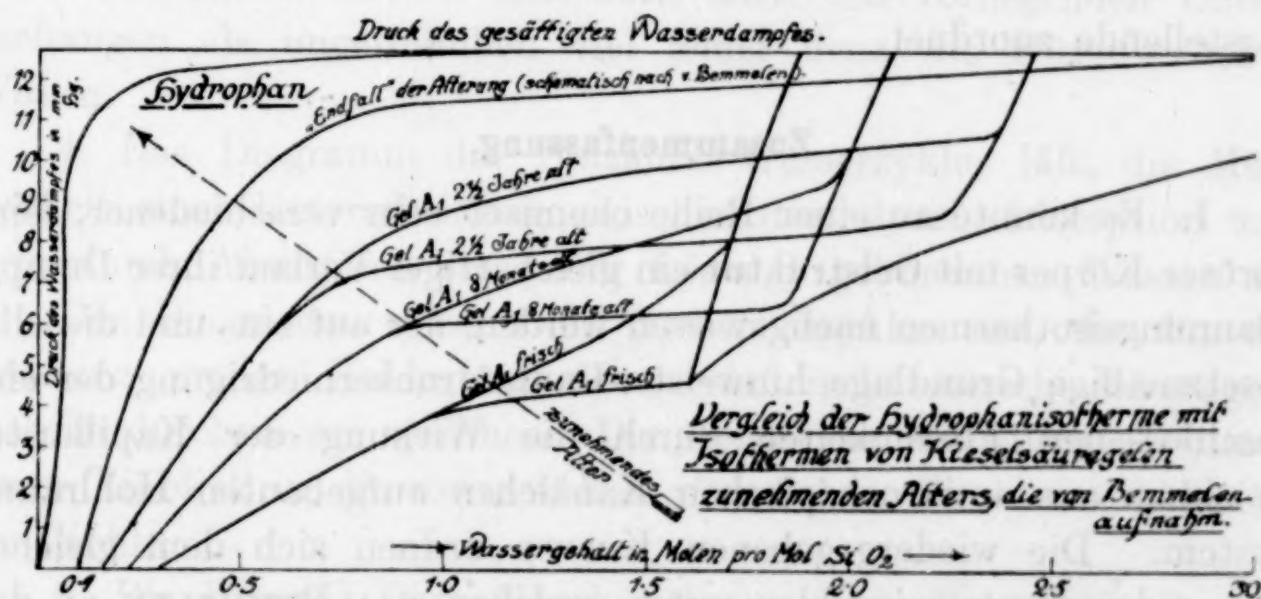


Fig. 15.

gleich mit dem mittleren Hohlräumchendurchmesser künstlicher Kieselsäuregele ist derjenige des Hydrophans als groß<sup>1</sup> zu bezeichnen.

<sup>1</sup> Die von BÜTSCHLI im Hydrophan mikroskopisch nachgewiesene Heterogenität dürfte — allerdings keineswegs was Objektähnlichkeit anbetrifft — wenigstens den gröberen Strukturelementen dieses Minerals entsprechen. Indessen können wir seine Struktur unter keinen Umständen als „wabig“ ansehen, wie BÜTSCHLI will, sondern nur als ein System zusammenhängender Kanälchen auffassen (Durchtränkbarkeit!), die infolge ihrer gegenseitigen Durchkreuzung optisch ein waben- oder zellenähnliches Gebilde vortäuschen, An

Nun ist bei Besprechung der Diagramme dieser Arbeit an der Hand der Kapillaritätstheorie der Gelstruktur deutlich hervorgegangen, daß in der Tat erst Hohlräume von etwa  $20\ \mu\mu$  abwärts eine starke Tensionsverminderung der Imbibitionsflüssigkeit bedingen.<sup>1</sup> Die Hohlräumchen des Hydrophans werden also zum größten Teil diesen Wert ( $20\ \mu\mu$ ) übertreffen: denn die Hauptmenge des Imbibitionswassers wird bereits bei sehr hoher Tension (12 mm), also nahe dem Grenzdampfdruck des ebenen Wasserspiegels (12.7 mm bei  $15^\circ$ ) abgegeben.

Die Kurve gewinnt noch ein besonderes Interesse dadurch, daß der Hydrophan als Mineral ja ein gealtertes Kieselsäuregel ersten Ranges ist. Er stellt den Endzustand der Alterung, der solche Gele im gallerartigen Zustande namentlich unterworfen sind, wohl überhaupt dar. Die Alterung besteht wesentlich in einer Strukturvergrößerung dieser Gele. Vergleichen wir die Kurve des Hydrophans mit solchen von VAN BEMMELEN<sup>2</sup> an Gelen wachsenden Alters aufgenommenen Dampfdruckisothermen, wie es im Diagramm Fig. 15 geschehen ist, so erkennen wir, daß sich die Entwässerungsisotherme des Hydrophans den anderen Kurven als die den Endzustand der Alterung darstellende zuordnet.

### Zusammenfassung.

1. Es konnte an einer Reihe chemisch sehr verschiedener, feinporöser Körper mit Gelstruktur ein gleichartiger Verlauf ihrer Dampfspannungsisothermen nachgewiesen werden, der auf ein- und dieselbe gesetzmäßige Grundlage hinweist: Dampfdruckerniedrigung der eingeschlossenen Flüssigkeiten durch die Wirkung der Kapillarität in einem aus amikroskopischen Kanälchen aufgebauten Hohlraumsystem. Die wiedergegebenen Kurven ordnen sich dem gleichen Typus der Hysteresiszyklen unter, welchen VAN BEMMELEN an den Gelen des Kupferoxyds, Eisenoxyds und der Kieselsäure zuerst auffand. Die Allgemeinheit dieses Typus konnte sich, als Folgerung

sichten, die E. REUSCH und H. BEHRENS im wesentlichen geteilt haben. Vgl. O. BÜTSCHLI, Verh. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Vereins. N. F. 6 (1900), 322ff.; E. REUSCH, *Ann. d. Phys. u. Chem.* 200, 431—448, 643—644; H. BEHRENS, Sitzungsber. d. K. A. Wien, Mathem. phys. Kl., Abt. I. 64, 519—566.

<sup>1</sup> Wie ganz anders im Lichte dieser Tatsache die Theorie BÜTSCHLIS von der „Wabenstruktur“ der Gele erscheint, welche mit 30—40 mal größeren Hohlräumen ( $700\text{—}800\ \mu\mu$ ) rechnet, das ist bereits näher ausgeführt worden.

<sup>2</sup> Die Absorption, Dresden 1910, S. 222, Fig. 2 und S. 225, Fig. 5.



aus der Kapillaritätstheorie der Gele, für alle porösen Gebilde mit amikroskopischen Hohlräumen und hinreichend festen Hohlraumwänden vermuten lassen.

2. Der Typus der Hysteresiszyklen müßte, wenn die Theorie zutrifft, nicht nur unabhängig sein von der Natur der imbibierten Flüssigkeiten<sup>1</sup>, sondern auch unabhängig gedacht werden können von der Natur des Gelgerüsts.<sup>2</sup> Für die Zulässigkeit dieses letzteren Schlusses bringen die mitgeteilten Ergebnisse den indirekten Beweis.

3. Die Anwendung der Kapillaritätstheorie auf die gehärteten Gelatinegele erlaubt eine angenäherte Berechnung ihrer Hohlräume. Im Mittel sind dieselben 30—100 mal kleiner als die von BÜTSCHLI allgemein in solchen Gelen vermuteten Hohlräume (Waben). Die BÜTSCHLISchen Waben mit ihrer im Verhältnis zu den wirklich vorliegenden (amikroskopischen) Dimensionen enormen Größe von 700—800  $\mu\mu$  können als dampfdruckerniedrigende Faktoren keine Rolle spielen und sind daher für eine besonders charakteristische Eigenschaft der Gele, für ihre Hysteresiszyklen, unverantwortlich.

Die eigentliche und vor allem in obiger Beziehung einzig wirk-same Gelstruktur erweist sich auch nach den vorliegenden Untersuchungen als ungewöhnlich viel feiner denn die BÜTSCHLISchen Waben.

4. Das Diagramm des Holzkohle-Wasserzyklus läßt die Möglichkeit einer Unterscheidung zwischen dem durch Adsorption und dem durch Absorption (in fester Lösung) gebundenen Wasser zu.

Das Diagramm weist zwei Hysteresiszyklen auf, die für die Existenz zweier Hohlraumssysteme von recht verschiedenartigem Kapillardurchmesser sprechen. Die Geltheorie ermöglicht also auch einen Einblick in die verwickelten räumlichen Strukturverhältnisse der Kohle.

5. Die Benzol-Dampfdruckisotherme des „Permutits“ zeigt sich verwandt mit den Isothermen gealterter (fester) Kieselsäuregele. Die Struktur des „Permutits“ ist etwas gröber als die durchschnittliche Kieselsäuregelstruktur. Seine größten Hohlräume, welche sich im Gebiete der Trübung (Umschlag) zuerst entleeren, haben einen Durchmesser von 20  $\mu\mu$  und darüber.

<sup>1</sup> Dieser Schluß wird ja durch die Arbeiten von ANDERSON (l. c.) als zutreffend bestätigt, ebenso durch die früheren Untersuchungen von R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON (l. c.).

<sup>2</sup> Unter Berücksichtigung der Seite 17 und 22, Fußnote 2 dargelegten Einschränkung.

6. Der Hydrophan, ein mineralisches Kieselsäuregel, läßt sein hohes Alter im Verlauf seiner Isotherme zum Ausdruck kommen; das zeigt sich bei einem Vergleich derselben mit den Dampfspannungskurven von Kieselsäuregelen zunehmenden Alters: man erkennt dabei, daß der Hydrophan sich diesen Kurven als das den Endzustand der Alterung darstellende Glied zuordnet. Seine Hohlräume sind, da die Alterung des gallertigen Gels immer mit einer Strukturvergrößerung verknüpft ist, schon bedeutend größer als diejenigen künstlicher Kieselsäuregele, die in gallertigem Zustand, in welchem sie ganz besonders der „Alterung“ unterliegen, natürlich nur eine verhältnismäßig kurze Zeit aufbewahrt werden.

### Anhang.

#### Die Versuchssubstanz.

##### Bereitung der Versuchssubstanz und ihre Eigenschaften.

Bei der Auswahl eines für die vorliegende Arbeit geeigneten Versuchsmaterials fiel das Augenmerk zunächst auf die Gelatine, welche ja ein Gallertbildner, ein Kolloid ersten Ranges ist. Als wässerige Gallerte kam sie für die zu unternehmenden Versuche nicht in Frage; in diesem Zustande hat Wasserentziehung z. B. beim Einbringen der Gallerte in Dampf Räume abnehmender Tension nur den einen Erfolg, daß die Gallerte stetig schrumpft, ohne Luft oder Dampf in ihrem Inneren auftreten zu lassen. Es kommt zu keiner eigentlichen Entleerung von beständigen Kapillaren mit als solchen verbleibenden Hohlräumen. Anders hingegen verhält sich gehärtete Gelatine. Man bekommt dieselbe aus wässriger Gelatinegallerte mittelst allmählichen Ersatzes des Wassers durch Alkohol. Dabei wird zweckmäßig so verfahren, daß man die Gallerte in passender Zerteilung langsam durch eine Serie von Alkohol-Wassergemischen steigender Alkoholkonzentration hindurchführt; so etwa, daß das Präparat mindestens einen Tag zum Zwecke des Konzentrationsaustausches mit jedem Gemisch in Berührung bleibt. Gallertwürfel erleiden nach BÜTSCHLI nicht die geringste Deformation bei dieser Behandlung; jedoch stellte ich im Gegensatz zu BÜTSCHLIS<sup>1</sup> Befunden eine sehr bedeutende Volumkontraktion der Würfel fest, von welcher die Tabelle 1, Seite 46 ein Bild zu geben vermag.

<sup>1</sup> O. BÜTSCHLI, Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung, Göttingen (1896), Seite 5ff.



Ebenfalls BÜTSCHLI<sup>1</sup> war es, der die Beobachtung gemacht hatte, daß solche Alkohol- oder Xylolgelwürfel der Gelatine beim Abdampfen des Alkohols, Xylols usw. von innen nach außen infolge des Auftretens der Gasphase<sup>2</sup> kreideweiß wurden, also eine überraschende Ähnlichkeit mit dem Gel der Kieselsäure hinsichtlich seiner an ihm so bekannten Umschlagerscheinung<sup>3</sup> zeigten. Besonders diese Beobachtung gab für mich den Beweggrund, an solchen gehärteten Gelen mit den einschlägigen Versuchen zu beginnen. In den mit absolutem Alkohol erfüllten Gelen wurde der Alkohol mittels sofortigen Einbringens derselben in reines Benzol, das öfters gewechselt war, ohne weiteres gegen dieses substituiert. So erhielt ich „Benzogele“.

Um eine schnelle Einstellung des Gelgleichgewichtes mit den Dampfäumen zu erwirken, wurden die wässerigen Gallerten vor der Härtung mit einem Federmesser in kleine Stückchen geschnitten und diese dann erst der vorbeschriebenen Behandlung unterworfen.

#### Volumkontraktion der Gele.

Für eine richtige Beurteilung der Dampfspannungsisothermen von Gelatinealkogelen und -benzogelen ist ein Umstand noch bedeutungsvoll: es ist dies die Volumkontraktion, welche ein solches Gel im Verlaufe seiner ersten Entleerung unter dem Einfluß des Zuges erleidet, den die Oberflächenkräfte der Flüssigkeit auf die Wandungen der Kapillaren (Gelatine-Amikronen) ausüben, und der, wie ZSIGMONDY ausführte, einer Kompression des Gelgerüstes gleichkommt. Vermochte das gallertige Kieselsäuregel der Kurve  $A\beta$  infolge der Beweglichkeit und Nachgiebigkeit seiner Gelwände dieser Kompression gar keinen Widerstand zu leisten, so finden wir bei den starren Gelatinegelen auf der  $A\beta$ -Strecke wesentlich andere Verhältnisse. Die Substanz der Hohlraumwandungen dieser Gele trägt den Charakter einer Flüssigkeit von sehr hoher Viskosität, vergleichbar etwa derjenigen des Glases. Eine solche Flüssigkeit wird einwirkenden Kräften nur ganz allmählich unterliegen geradeso, wie, um ein Sinnbild zu geben, längere Glasröhren an ihren Enden unterstützt sich unter dem Einfluß der Schwerkraft nur

<sup>1</sup> l. c., Seite 5.

<sup>2</sup> Nach BÜTSCHLI: Luft; dies kann nicht ausschließlich der Fall sein, denn die Erscheinung tritt im Hochvakuum mit der gleichen Deutlichkeit auf. l. c., Seite 5.

<sup>3</sup> Vgl. Seite 8.

ganz allmählich deformieren. Wirkt der Kapillardruck also nur während kürzerer Zeit auf die Gelwände eines solchen gehärteten Gelatinegels, so ändert dasselbe sein Volumen nicht wesentlich; wirkt der Kapillardruck aber längere Zeit auf das Gelgerüst, wie es die Natur der beschriebenen Versuche bedingt, so kontrahiert sich das Gel bis zu einem gewissen Grade. Die Gelstückchen erleiden eine „Schwindung“, ohne jedoch ihre Form zu ändern. Die Dauer des Entleerungsprozesses ist also von maßgebendem Einfluß auf den Betrag der Volumkontraktion. Nebenher sind bei demselben auch noch andere Faktoren, wie z. B. die Oberflächenspannung der Innenflüssigkeit, mitbestimmend. Je nachdem diese größer oder geringer ist, wird auch der Kapillardruck und damit die Kompression des Gelgerüsts größer oder geringer sein.

Ein Zusammenhang zwischen der Dauer des Entleerungsprozesses und der schließlichen Volumkontraktion wird später bei Betrachtung der Tabellen 1—4 deutlich werden, in welchen auch die Versuchsdauer jedesmal vermerkt ist. Tabelle 5 wird dann noch eine Zusammenfassung der vergleichbaren speziellen Resultate geben.

Tabelle 1.

Volumkontraktion von wässrigen Gelatinegallertwürfeln nach ihrer Überführung in absoluten Alkohol und Volumkontraktion alkoholerfüllter Gelatinewürfel nach allmählicher Hohlraumentleerung über reinem Glyzerin im nicht-evakuierten Exsikkator. Dauer des Entleerungsprozesses etwa 6—7 Wochen.

I		II	III	IV	V
Hydrogelwürfel		Volumen des Alkogel- würfels in ccm	Volum- kontraktion in Alkohol in %	Volumen des Würfels lufttrocken über Glyzerin in ccm	Volumkontraktion des Alkogelwürfels über Glyzerin in % (in Luft) <sup>1</sup>
% Gela- tine	Volumen in ccm				
10	3780	1267	66.5	262 <sup>1</sup>	79.4
10	4200	1720	59.0		
15	3150	1330	57.8	314 <sup>1</sup>	76.4
15	3130	1092	65.0		
20	2040	945	53.7	332 <sup>1</sup>	64.9
20	4850	1770	63.5		
20	2180	1044	52.1		
30	2328	1138	51.1	527 <sup>1</sup>	53.8
30	2169	1070	50.6		

Im einzelnen ist zu den Tabellen 1—5 noch folgendes auszuführen:

<sup>1</sup> Vom Glyzerin über konzentrierte Schwefelsäure gebracht änderten die Würfel ihr Volumen nicht mehr.



Die Volumverminderung, berechnet auf das Volumen 100 des noch nicht entleerten Alkogels, die prozentische Volumkontraktion also, welche der Entleerungsprozeß am Gel nachläßt, wurde für eine Anzahl von Gelproben festgestellt. Die vorstehende Tabelle 1 zeigt, daß sich das Gelvolumen bei der Entleerung um 50—80% vermindert (Spalte V in Tabelle 1). Ferner läßt die Tabelle erkennen, daß die prozentische Volumkontraktion mit wachsendem Gelatinegehalt der wässerigen Ausgangsgallerte abnimmt (Spalte I und V). Die ebenfalls in der Tabelle 1 aufgenommene Vertikalkolumne der Volumkontraktion des Hydrogelwürfels in Alkohol (Spalte III) gibt ein Bild der prozentischen Volumverminderung, welche ein wässriger Gelatinegallertwürfel nach seiner allmählichen Überführung in absoluten Alkohol erfahren hat.

Die prozentische Volumkontraktion der verschiedenprozentigen Hydrogelwürfel im Alkohol ist (innerhalb der Fehlergrenzen) bei allen Würfeln ungefähr gleich (Spalte III). Da nun die 10%igen Ausgangswürfel weniger Gelatine enthalten als z. B. die 30%igen, so muß, wenn die Wasserentziehung (Härtung) in allen Fällen zu einer Gerüstsubstanz gleicher Zusammensetzung (gleicher Dichte) führt, was wohl anzunehmen ist, das Hohlraumssystem des 10%igen gröber und das „spezifische“ Hohlraumvolumen desselben (berechnet auf die Gewichtseinheit Gelatinesubstanz) größer sein; die in der Volumeneinheit vorhandenen Hohlraumwände aber sind dann weniger zahlreich (vielleicht auch dünner) und daher ist das gesamte Gelgerüst natürlich auch weniger widerstandsfähig. So kommt es, daß diese „schwächerprozentigen“ Gele bei der völligen Entleerung (Lufterfüllung) eine stärkere Volumkontraktion erleiden, als die „höherprozentigen“.

Eine Volumkontraktion von annähernd derselben Größenordnung wie in Tabelle 1, Spalte V treffen wir auch an bei der sukzessiven Entleerung des Gels in Dampfäumen abgestufter Tensionen. Die Kurven<sup>1</sup> III A<sub>20</sub> und III A<sub>30</sub> ließen ja erkennen, daß der Flüssigkeitsgehalt bei dem Grenzdampfdruck (absoluter Alkohol mit 5% Glyzerin; Tension 32.3 mm Quecksilber) vor der ersten Entleerung ein wesentlich anderer ist als der vor der zweiten Entleerung. Den zugehörigen Protokollen entnehmen wir die in der folgenden Tabelle gegebenen Werte.

<sup>1</sup> Vgl. Diagramm Fig. 5 und Fig. 6.

Tabelle 2.

Volumkontraktion der Gelatinealkogele nach ihrer sehr langsamen Entleerung in Dampfäumen abgestufter Tensionen (Vakuumapparat).

Gel Nr.	Gewicht des Alkohols im Gel vor der ersten Entleerung	Gewicht des Alkohols im Gel vor der Wieder- entleerung	Entleerungs- dauer in Tagen	Volum- kontraktion in %
III A <sub>20</sub>	0.4095	0.1107	260	73
III A <sub>30</sub>	0.3754	0.1171	306	69

Bei der Überführung der Alkogele in Benzol und andere Flüssigkeiten, also bei direktem Ersatz des Alkohols durch Benzol, Xylol usw. tritt eine weitere Änderung des Volumens gegen vorher nicht ein, wohl aber wiederum in gleicher Weise wie beim Alkogel, wenn man solche Benzol-, Xylol- usw. -gele völlig entleert, also ihr Hohlraum-system mit Luft erfüllt. Dabei zeigt sich ein gewisser Unterschied gegenüber den Alkogelen: die Volumkontraktion der anderen „Organo-gele“ (Tabellen 3 und 4) ist geringer. Dies rührt vor allem daher, daß der Entleerungsprozeß bei diesen Gelen<sup>1</sup> im allgemeinen von kürzerer Dauer war, als bei den Alkogelen, wo er längere Zeit in Anspruch nahm.

Tabelle 3.

Volumkontraktion des Benzogels nach seiner langsamen Entleerung in Dampf-räumen abgestufter Tensionen (Vakuumapparat).

Gel Nr.	Gewicht des Benzols im Gel vor der ersten Entleerung	Gewicht des Benzols im Gel vor der Wieder- entleerung	Entleerungs- dauer in Tagen	Volum- kontraktion in %
II B	0.4746	0.2931	59	38.2

Daß sich z. B. das Benzogel II B bei dem langsamen Entleerungs-prozeß (Tabelle 3) in geringerem Grade kontrahiert (38.2%) als das „gleichkonzentrierte“ Alkogel III A<sub>30</sub> (69%)<sup>2</sup> kann seine Ursache haben in der kürzeren Dauer, welche die Entleerung des Benzogels erforderte (59 Tage gegen 306 Tage bei III A<sub>30</sub>).<sup>2</sup> Wie groß der Ein-fluß der Entleerungsdauer auf den Betrag der Volumkontraktion ist, zeigt ganz besonders die Tabelle 4 und die zusammenfassende Tabelle 5. Bei schneller Entleerung (im Vakuum unter fort-

<sup>1</sup> Vgl. die in den Tabellen gegebenen Anmerkungen über die jedesmalige Dauer des Entleerungsprozesses.

<sup>2</sup> Tabelle 2.



währendem oder häufigem Abpumpen) sind die Gelwände der Kapillaren nur kurze Zeit den enormen Oberflächenkräften der Innenflüssigkeit ausgesetzt; sie vermögen entsprechend ihrer hohen Viskosität diesen Kräften bei deren kurzer Einwirkungsdauer nur wenig nachzugeben, und demzufolge ist die prozentische Volumkontraktion der Gele eine sehr viel geringere. Größer wird dieselbe dagegen bei langsamer Hohlraumentleerung, weil in diesem Falle die Oberflächenkräfte längere Zeit hindurch auf das Gelgerüst wirken. Die folgende Tabelle 4 illustriert die beiden Fälle.

Tabelle 4<sup>1</sup>.

Volumkontraktion von Würfeln gehärteter Gelatine, die mit verschiedenen Flüssigkeiten getränkt sind, nach 1. schneller und 2. langsamerer Hohlraumentleerung im Vakuum.

Gelatine im Hydro- gel in %	Imbibierte Flüssigkeit	Volumen vor der Ent- leerung	Volumen nach der Ent- leerung	Volum- kontrak- tion in %	Bemerkungen
20	Benzol	3140	3125	0.48	<sup>1</sup> schnelle Hohlraum- entleerung im Vakuum. Dauer des Entleerungs- prozesses etwa 2—3 Tage.
30	Benzol	3618	3604	0.39	
30	Xylol	3550	3538	0.34	
30	Alkohol	3320	3300	0.6	
10	Xylol	3850	2728	29.2	<sup>2</sup> langsamere Hohl- raumentleerung. Vakuum. Dauer des Entleerungs- prozesses: 10—14 Tage.
30	Xylol	3400	3245	4.56	
30	Äther	3190	3060	4.08	
30	Benzol	3740	3210	14.2	

Tabelle 5.

Zusammenhang zwischen Dauer des Entleerungsprozesses und schließlicher Volumkontraktion. (Zusammenfassung vergleichbarer Resultate.)

Gel Nr.	% Gelatine in der wäss. Gallerte	Dauer des Entleerungs- prozesses in Tagen	Volum- kontraktion in %	Bemerkungen
Alkogel	30	2—3	0.6	aus Tabelle 4
Alkogel	30	ca. 50	53.8	aus Tabelle 1
III A <sub>30</sub>	30	306	69	aus Tabelle 2

<sup>1</sup> Die Werte der Tabelle 4 (2) (langsamere Hohlraumentleerung) liegen zwischen den in Tabelle 1, 2, 3 und in dem ersten Teil der Tabelle 4 (1) aufgeführten Werten. Bei der Ermittlung derselben wurde ein zwischen den beiden Extremen (allmähliche Entleerung im gewöhnlichen nichtevakuierten Exsikkator und schnelle Entleerung im Vakuum unter sehr häufigem und langdauerndem Abpumpen der ausgehauchten Dämpfe) liegendes Verfahren eingeschlagen. Das Abpumpen der Dämpfe während der Periode der Hohlraumentleerung erfolgte (bei eingeschaltetem Manometer) nur etwa 2—3 mal bis zu einem Druck von 2—4 mm Quecksilber. Demzufolge ist die prozentische Volumverminderung der Gelproben eine mittlere.

### Das Hohlraumvolumen der gehärteten Gelatine-Gele.

Eine ganz analoge Bestimmung des Hohlraumvolumens, wie sie 1912 am Gel der Kieselsäure<sup>1</sup> vorgenommen wurde, ist in ihren Ergebnissen in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Das Volumen der Hohlräume eines aus 20% iger wässriger Gelatinegallerte hergestellten Alkogels (Substanz III A<sub>20</sub>), berechnet auf die Gewichtseinheit Gelgerüstsubstanz, erwies sich für die untenbenannten Flüssigkeiten als annähernd konstant, wie zu erwarten war.

Tabelle 6.

Hohlraumvolumen gehärteter trockener Gelatinewürfel, die aus 20% iger Hydrogallerte hergestellt wurden, bei der Imbibition mit verschiedenen Flüssigkeiten.<sup>2</sup>

Gewicht d. trockenen Gelatine-substanz in g	Imbibierte Flüssigkeit; Spez. Gew.	Flüssigkeitsaufnahme in g und Gewichtsprozenten (auf Gelsubstanz berechnet)	Hohlraumvolumen in cmm	Hohlraumvolumen pro g Gelsubstanz in cmm <sup>4</sup>
1.0500	Alkohol 0.797 bei 15°	0.8325 = 79.3% <sup>0</sup>	1045	0.995
1.2531	Xylol 0.867 <sup>3</sup> bei 17°	1.0661 = 85	1230	0.980
1.6824	Tetrachlorkohlenstoff 1.608 <sup>3</sup> bei 16°	2.6790 = 159	1667	0.990
1.0954	Äthyljodid 1.955 <sup>3</sup> bei 16.3°	2.1150 = 193	1082	0.988
1.1813	Azetylentetrabromid 2.991 <sup>3</sup> bei 15°	3.4811 = 295	1164	0.985

### Beschreibung des Apparates und der Arbeitsmethode.

Der bei den vorhergehenden Untersuchungen verwendete Apparat, der Vakuumapparat, ist bereits a. a. O. beschrieben worden, zuerst in einer 1912 erschienenen Abhandlung: „Über einen Apparat zur

<sup>1</sup> W. BACHMANN, Über einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure, *Z. anorg. Chem.* **79** (1912), 202—208.

<sup>2</sup> Aufnahme sämtlicher Flüssigkeiten innerhalb der Flüssigkeit selbst (also nicht im Dampfraum, sondern mittelst direkter Durchtränkung).

<sup>3</sup> Eigene Bestimmung.

<sup>4</sup> Nimmt man für die Imbibition mit den verschiedenen Flüssigkeiten immer denselben Würfel, so kommt man natürlich zu übereinstimmenden Werten für das Hohlraumvolumen pro Gramm Gelsubstanz, da dieses nach eingetretener Volumkonstanz des Gels sich bei jeder zweiten und folgenden Entleerung wie erwähnt unveränderlich erweist.



Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure<sup>1</sup>; dortselbst wird darüber ungefähr wie folgt ausgeführt:

Der mit dem Manometer  $m$  (Textfig. 16a) versehene Behälter  $b$ <sup>2</sup> nimmt die Gemische<sup>3</sup> auf, welche die Tension des Wassers, Alkohols, Benzols usw. bestimmen. Die Hochvakuumhähne  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  der Firma E. Leybold, Köln, dienen der Reihe nach zur Absperrung des Behälters  $b$ , des Weges zur Vakuumpumpe und des Wägegefäßes  $w$  mit der Versuchssubstanz. Dieses ist seinerseits durch einen Normalschliff  $s$  der gleichen Firma mit dem Hauptteil des Apparates verbunden. Bei Alkogel- und Benzolgeluntersuchungen verwendet man einen

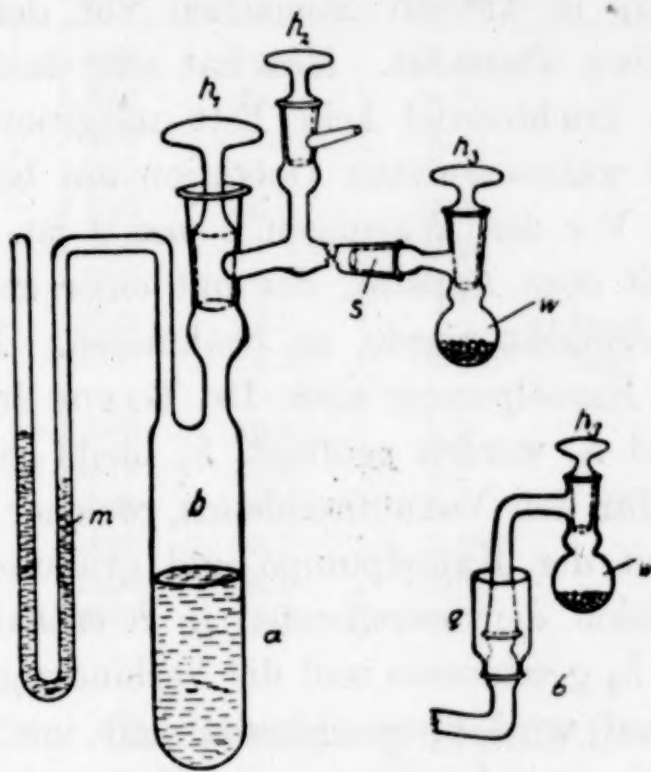


Fig. 16.

Apparat, welcher statt des gewöhnlichen Normalschliffes  $s$  einen solchen für Quecksilberabschluß  $q$  (Textfig. 16b) besitzt, weil sonst ein Auseinanderlaufen des „Ramsayfettes“, mit welchem alle Hähne und Schliffe gedichtet werden müssen, leicht eine Verunreinigung der Versuchssubstanz herbeiführen könnte. Auch der Hahn  $h_1$ , welcher einen ziemlich geräumigen Quecksilbernapp hat, wurde bei Benzolgeluntersuchungen mit Quecksilber abgeschlossen. Andernfalls kann man ihn auch nur an seiner oberen Hälfte sorgfältig einfetten. Weit rat-

<sup>1</sup>) R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 189—197.

<sup>2</sup>)  $b$  hat ungefähr 300 ccm Inhalt.

<sup>3</sup>) Verdünnte Schwefelsäuren für Hydrogele, Glyzerin-Alkoholmischungen für Alkogeale, Benzol-Paraffinölmischungen für Benzolgele; vgl. die Tabellen Seite 53—55.

samer ist es jedoch bei Aufnahme von Dampfspannungsisothermen der Benzolgele statt des leicht benzollöslichen „Ramsayfettes“ eine von ANDERSON erprobte alkohol- und benzolunlösliche Glyzerin-Dextrinschmiere<sup>1</sup> zu verwenden, ein Verfahren, das auch meinerseits beobachtet wurde.

Die mit dem Wägekölbchen  $w$  vor Beginn einer Versuchsreihe vorzunehmenden vier Wägungen sind jedesmal den Tabellen vorangestellt. Unter „Vakuumfett“ ist sowohl das erwähnte „Ramsayfett“ von der Firma E. Leybold, Köln, wie auch die Glyzerin-Dextrinschmiere verstanden. Die Versuchssubstanz wird mittels eines langgestielten Trichters in kleinen Stückchen vor der vierten Wägung in das Wägekölbchen überführt. Man hat sehr darauf zu achten, daß hierbei von dem Trichterstiel kein Fett mitgenommen wird. Der Glashahn  $h_3$  muß während dieser Operation am besten hängend aufbewahrt werden. Vor den Wägungen 3 und 4 ist das Wägekölbchen in Verbindung mit dem Apparat, der mit einer entsprechenden Tensionsflüssigkeit<sup>2</sup> beschickt wurde, zu evakuieren. Dies geschieht mit einer rotierenden Kapselpumpe nach Dr. GAEDE in folgender Weise: Die Hähne  $h_1$  und  $h_2$  werden geöffnet,  $h_3$  bleibt geschlossen.  $h_2$  besitzt den Ansatz für den Vakuumschlauch, welcher zur Pumpe führt. Man verbindet mit der Kapselpumpe und evakuiert, bis das Manometer  $m$  die Tension der betreffenden in  $b$  enthaltenen Flüssigkeit<sup>3</sup> zeigt. Jetzt wird  $h_2$  geschlossen und die Verbindung zwischen  $w$  und  $b$  hergestellt. Darauf wird  $h_3$  geschlossen und von neuem evakuiert. Die ganze Operation wird solange wiederholt, bis nach Herstellung der Kommunikation zwischen  $w$  und  $b$  die Quecksilbersäule im linken Schenkel nicht mehr ansteigt.

Die Wägungen werden je nach der Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen Gel und Dampfraum einstellt, nach jedesmal einem, zweien oder auch nach mehreren Tagen vorgenommen und solange fortgesetzt, bis die Versuchssubstanz nur mehr inner-

<sup>1</sup> Aus gleichen Gewichtsteilen Dextrin und Glyzerin beispielsweise. Vgl. ANDERSON, l. c., Seite 33—35.

<sup>2</sup> Die Tensionsflüssigkeit wird mittelst eines langgestielten Trichters in  $b$  eingebracht und späterhin mit Hilfe einer Hebevorrichtung wieder entfernt. Die Tensionsflüssigkeit des Beginnes ist aus den verschiedenen Tabellen ersichtlich.

<sup>3</sup> Alle diese Arbeiten werden im Göttinger Institut für anorganische Chemie in einem thermostatischen Raum von der Temperatur 15° C vorgenommen, die meist mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.5^\circ$  eingehalten werden kann.



halb der 4. Dezimale ihr Gewicht verändert. Dann schreitet man weiter zur nächsten Tensionsstufe.<sup>1</sup>

Tabelle 7.

Tensionen des Wasserdampfes aus den verdünnten Schwefelsäuren, welche (zum Teil) zur Regulierung des Dampfdruckes im Dampfraum der Kokosnußkohle Verwendung fanden.

Nr.	ccm der Säure 1 : 10 auf 25 ccm <sup>1</sup> / <sub>1</sub> -n. NaOH	Spez. Gew. der unver- dünnten Säure	Gewichts- prozent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>	Dampf- druck nach REGNAULT	Bemerkungen
1	41.65	1.185	24.8	10.55	
2	34.73	1.214	29.1	9.75	
3	28.49	1.260	34.15	8.77	
4	25.00	1.295	37.9	7.95	
4a	23.22	1.310	40.3	7.3	
5	22.07	1.326	41.9	6.75	
5a	21.70	1.330	42.5	6.55	
5b	21.65	1.332	42.5	—	nach einem Versuch aus dem Apparat titriert <sup>3</sup> .
6	20.40	1.356	44.35	6.05	
6	20.45	—	—	—	
6a	17.97	1.389	49.2	4.7	
7	16.98	1.419	51.0	4.2	
7a	14.80	1.469	56.5	2.9	
8	14.16	1.489	58.3	2.58	
9	12.20	1.558	64.6	1.65	
10	10.03	1.665	71.5	0.85	

### Die Alkohol-Glyceringemische.

Zur Regulierung der Tension im Dampfraum der Alkogeale wurden wie bei früheren Untersuchungen<sup>4</sup> Alkohol-Glyzeringemische von abgestufter Spannung verwendet. Die Tabelle gibt die Zusammensetzung und den Dampfdruck dieser Gemische sowie die Dichten der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Alkoholdämpfe bei der Temperatur von 15° und der jeweils beobachteten Tension. Die Dampfdichten wurden rechnerisch aus dem Molekulargewicht des Alkohols unter Annahme der Gültigkeit der Gasgleichung hergeleitet. Wenn  $p$  der beobachtete

<sup>1</sup> Genauere Einzelheiten über die Arbeitsmethode usw. vgl. in den zitierten Abhandlungen.

<sup>2</sup> Formel für die Gewichtsprozentberechnung, wenn  $x$  das Titrations-  
ergebnis und  $s$  das spezifische Gewicht der Säure bedeuten:

$$\% = \frac{1226.25}{x \cdot s} \cdot$$

<sup>3</sup> Zur Kontrolle.

<sup>4</sup> R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 189—197; J. S. ANDERSON, *Z. phys. Chem.* **88** (1914).

Dampfdruck des Gemisches beim Gleichgewicht und das Molekulargewicht des Alkohols 46.048 ist, so wird das Gewicht eines Kubikzentimeters des Dampfes in Gramm

$$s = \frac{273 \cdot p \cdot 46.048}{288 \cdot 760 \cdot 22.4 \cdot 10^3}.$$

Tabelle 8.

Zusammensetzung der Alkohol-Glyzerin- gemische: % Alkohol	Beobachtete Dampfdrucke (korrigiert) in mm <sup>1</sup>	Gewicht eines Kubikzentimeters des Dampfes in g <sup>2</sup>
100.0	32.6	8.359 · 10 <sup>-5</sup>
95.0	32.3	8.282
67.5	29.8	7.693
44.0	26.7	6.923
27.5	24.1	6.153
18.3	21.0	5.384
14.0	18.6	4.743
9.7	14.9	3.590
5.0	10.0	2.564
2.0	5.0	1.281

### Die Benzol-Paraffinölgemische.

Die Benzol-Paraffinölgemische stellen gleichfalls Flüssigkeiten mit abnehmender Spannung der ausgesandten Benzoldämpfe dar. Die Tabelle gibt die Zusammensetzung und die Dampfdrucke sowie die Dichten der emanieren Dämpfe. Die Dampfdichten wurden in gleicher Weise wie die der Alkohol-Glyzeringemische berechnet.

<sup>1</sup> Da die benutzte Kapselpumpe ein Vakuum bis zu etwa nur 1—2 mm gab, so mußte dieser Partialdruck der Luft im Gefäß bei der Bestimmung der wahren Tension der Gemische berücksichtigt werden.

<sup>2</sup> Die Dampfdichten der emanieren Dämpfe haben Bedeutung für die Ermittlung des wahren Gewichtes des Alkohols im Gel. Die Wägung des Vakuumkölbchens (Vertikalkolumne V) enthält nicht nur das jeweilige Gewicht des Alkogels mit seinem Gehalt an Flüssigkeit, sondern auch dasjenige des Alkoholdampfes im Gefäß überhalb des Gels. Das Gewicht des Dampfes ist nicht unbedeutend und muß daher von dem Gewichte des Gels subtrahiert werden, um das wahre Gewicht des Alkohols im Gel zu erhalten. Man findet das Gewicht des Dampfes einfach durch Ermittlung des Volums, das dem Dampf für seine Ausbreitung zur Verfügung steht, und Multiplikation desselben mit der jeweiligen Dichte; daraus ergibt sich dann die Vertikalkolumne VII (in den Protokollen).



Tabelle 9.

Zusammensetzung der Benzol-Paraffinöl- gemische: % Benzol	Beobachtete Dampfdrucke (korrigiert) in mm <sup>3</sup>	Gewicht eines Kubikzentimeters des Dampfes in g <sup>1</sup>
100.0	60.0	2.605 · 10 <sup>-4</sup>
95	59.9 <sup>2</sup>	2.600
70	58.0	2.519
60	56.0	2.430
40	50.0	2.170
24	40.0	1.735
14	30.0	1.304
7.5	20.0	0.868
3.0	10.0	0.434

Tabelle 10.

Kapillarradien (berechnet von ANDERSON).

Wasser		Alkohol		Benzol	
$T = 73.26$ Dynen/cm		$T = 23.09$ Dynen/cm		$T = 29.51$ Dynen/cm	
$s_0 = 1.274 \cdot 10^{-5}$		$s_0 = 8.362 \cdot 10^{-5}$		$s_0 = 2.609 \cdot 10^{-4}$	
$\sigma = 0.99913$		$\sigma = 0.797$		$\sigma = 0.884$	
$p_0 = 1.27$ cm Hg		$p_0 = 3.26$ cm Hg		$p_0 = 6.0$ cm Hg	
$p$ cm Hg	$r$ $\mu\mu$	$p$ cm Hg	$r$ $\mu\mu$	$p$ cm Hg	$r$ $\mu\mu$
1.25	69.39	3.2	59.70	5.6	31.49
1.2	19.46	3.0	13.40	4.8	9.736
1.15	11.11	2.8	7.328	4.0	5.364
1.1	7.672	2.6	4.925	3.6	4.257
1.05	4.795	2.4	3.636	3.2	3.457
1.0	4.613	2.2	2.832	3.0	3.137
0.95	3.796	2.1	2.532	2.8	2.854
0.9	3.200	2.0	2.279	2.6	2.601
0.85	2.746	1.9	2.064	2.4	2.373
0.8	2.385	1.8	1.875	2.2	2.167
0.75	2.093	1.7	1.710	2.0	1.979
0.7	1.850	1.6	1.564	1.8	1.806
0.65	1.646	1.5	1.435	1.6	1.645
0.6	1.470	1.4	1.317	1.4	1.494
0.55	1.317	1.3	1.212	1.2	1.351
0.5	1.182	1.2	1.114	1.0	1.213
0.4	0.954	1.0	0.942	0.6	0.944

Darin bedeuten  $T$  die Oberflächenspannung,  $p_0$  der gesättigte Dampfdruck der in Betracht kommenden Flüssigkeit,  $p_1$  der Dampfdruck beim Umschlagspunkt;  $s_0$  und  $\sigma$  sind die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit,  $r$  die Kapillarradien.

<sup>1</sup> Für die Ermittlung des wahren Gewichtes des Benzols im Gel gilt ein Gleiches wie für den Alkohol (vgl. Fußnote 2, Seite 54).

<sup>2</sup> Graphisch interpoliert.

<sup>3</sup> Vgl. Fußnote 2 auf vorhergehender Seite.

## Protokolle.

I B.

## Gelatine-Benzol-Gel.

Füllung des Gels mit Benzol.

Wägekölbehen + Luft	45.5526
+ Vakuumfett	45.6741
luftleer	45.6567
+ Gelatinegel (trocken)	46.6172

I Dampfdr. d. Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgeles. Dampf- druck in mm	V Gew.d. Wäge- gefäß.u.d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- zunahme	VII Gewicht des Benzols im Gel in g	VIII g Benzol auf 100g Gelsub- stanz	IX Be- merkungen
0.0	7.7.15	15.7	1.0	46.6354				Über konzen- triert. Schwe- felsäure.
	8.7.	15.6	1.0	.6254	- 0.0100			
	9.7.	15.5	1.1	.6187	.0067			
	10.7.	15.2	1.0	.6177	.0010			
	12.7.	15.2	1.1	.6172	.0005	0.0000	0.0	
10.0	13.7.	15.2	11.5	.6698	+ .0526			
	14.7.	15.3	11.4	.6760	.0062			
	15.7.	15.2	11.0	.6772	.0012			
	16.7.	15.1	11.1	.6770	- .0002	0.0592	6.2	
	17.7.	15.0	22.0	.7119	+ .0349			
20.0	19.7.	15.0	21.5	.7150	.0031			Opake Trü- bung.
	20.7.	15.1	21.2	.7154	.0004	0.0971	10.1	
	21.7.	15.1	32.5	.7490	.0336			
30.0	22.7.	15.3	32.0	.7566	.0076			
	23.7.	15.3	31.6	.7575	.0009	0.1386	14.4	
	24.7.	15.5	42.9	.7988	.0413			
40.0	26.7.	15.9	42.0	.8146	.0158			
	27.7.	16.0	42.0	.8155	.0009			
	28.7.	16.0	41.9	.8157	.0002	0.1962	20.4	
	29.7.	16.0	52.2	.9374	.1217			
50.0	30.7.	16.0	52.2	.9512	.0138			
	31.7.	16.0	51.6	.9551	.0039			
	2.8.	16.0	51.5	.9557	.0006	0.3357	34.9	
	3.8.	15.8	58.2	.9932	.0375			
56.0	4.8.	15.9	58.0	.9947	.0015			
	5.8.	16.0	57.4	.9950	.0003	0.3746	39.0	
	6.8.	16.1	62.0	47.0066	.0116			
60.0	7.8.	16.2	61.8	.0090	.0024			
	8.8.	16.3	61.8	.0092	.0002	0.3886	40.5	



## I B. (Fortsetzung.)

## Entleerung des Gels.

I Dampfdruck des Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew.d. Wäge- gefäß u.d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Benzols im Gel in g	VIII g Benzol auf 100 g Gelsub- stanz	IX Be- merkungen
56.0	10.8. 15	16.4	58.2	46.9996	+ 0.0096			
	11.8.	16.5	58.2	.9980	.0016			
	12.8.	16.5	57.9	.9960	.0020			
	13.8.	16.5	57.8	.9954	.0006	0.3750	39.0	
50.0	14.8.	16.4	53.2	.9914	.0040			Gel klar.
	16.8.	16.2	52.6	.9886	.0028			
	18.8.	16.0	52.1	.9881	.0005	0.3681	38.4	
40.0	19.8.	16.0	42.9	.9689	.0192			
	20.8.	15.9	42.7	.9662	.0027			
	21.8.	15.6	42.0	.9659	.0003	0.3464	36.1	
30.0	23.8.	15.5	33.2	.8725	.0934			Beginn der Trübung. Gel kreide- weiß.
	24.8.	15.5	32.6	.7992	.0733			
	25.8.	15.4	32.1	.7880	.0112			
	26.8.	15.2	31.8	.7873	.0007			
	27.8.	15.0	31.5	.7870	.0003	0.1681	17.5	
20.0	28.8.	15.0	22.2	.7411	.0459			Gel- durch- scheinend, wenig getrübt
	30.8.	15.2	22.2	.7320	.0091			
	31.8.	15.2	21.9	.7299	.0021			
	1.9.	15.1	21.8	.7296	.0003	0.1113	11.6	
10.0	2.9.	15.1	11.9	.6881	.0415			
	3.9.	15.2	11.9	.6817	.0064			
	4.9.	15.0	11.8	.6809	.0008			
	6.9.	14.8	11.5	.6807	.0002			
	7.9.	14.8	11.7	.6807	.0000			
	8.9.	14.9	11.8	.6808	- .0001			
	9.9.	14.8	11.8	.6807	+ .0001	0.0629	6.6	
	10.9.	14.7	4.2	.6621	.0186			Gel über reinem Paraffinöl
2.0	11.9.	14.9	3.8	.6592	.0029			
	13.9.	15.0	3.5	.6558	.0034			
	14.9.	15.0	3.5	.6553	.0005	0.0381	3.9	
0.0	15.9.	15.1	2.5	.6498	.0055			
	17.9.	15.2	2.1	.6477	.0021			
	20.9.	15.0	2.0	.6461	.0016			
	22.9.	15.0	1.2	.6461	.0000	0.0289	3.0	

## II B.

## Gelatine-Benzol-Gel.

Entleerung des Gels.

Wägekölbehen + Luft

43.5848

+ Vakuumfett

43.6884

luftleer

43.6724

+ Gelatinegel

45.0835

I Dampfdruck des Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew.d. Wäge- gefäß u.d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Benzols im Gel in g	VIII g Benzol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
60.0	3.6.15	15.3	62.0	45.0772	0.0063			
	4.6.	15.2	61.1	.0738	.0034			
	5.6.	15.2	61.2	.0732	.0006	0.4746	51.4	
	7.6.	15.3	60.1	.0620	.0112			
	8.6.	15.3	59.9	.0545	.0075			
58.0	9.6.	15.3	59.3	.0451	.0094			
	10.6.	15.4	59.5	.0370	.0081			
	11.6.	15.7	59.4	.0320	.0050			
	12.6.	16.0	59.5	.0312	.0008	0.4327	46.9	
	14.6.	16.5	57.9	.0296	.0016			Gel klar
56.0	15.6.	16.4	58.0	.0270	.0026			
	16.6.	16.4	57.5	.0268	.0002	0.4284	46.4	
	17.6.	16.0	52.0	.0092	.0176			
	18.6.	15.9	52.1	44.9980	.0112			
	19.6.	15.8	51.8	.9912	.0068			
50.0	21.6.	15.6	51.3	.9839	.0073			
	22.6.	15.5	51.4	.9808	.0031			
	23.6.	15.5	51.5	.9789	.0019			
	24.6.	15.5	51.4	.9785	.0004	0.3805	41.3	
	25.6.	15.5	41.9	.8972	.0813			Beginn einer Trübung.
40.0	26.6.	15.5	42.0	.8760	.0212			
	28.6.	16.0	42.1	.8646	.0114			
	29.6.	16.1	41.7	.8545	.0101			Gel kreideweiß.
	30.6.	16.2	41.8	.8465	.0080			
	1.7.	16.2	41.5	.8361	.0104			
30.0	2.7.	16.3	41.9	.8310	.0051			
	3.7.	16.3	41.8	.8282	.0028			
	5.7.	16.3	41.8	.8278	.0004	0.2303	25.0	
	6.7.	16.5	31.9	.7593	.0689			
	7.7.	15.7	31.7	.7441	.0152			
30.0	8.7.	15.6	31.5	.7297	.0144			
	9.7.	15.5	31.5	.7278	.0019			
	10.7.	15.2	31.3	.7275	.0003	0.1306	14.2	
	12.7.	15.2	21.9	44.6620	0.0655			
	13.7.	15.2	21.7	.6554	.0066			
30.0	14.7.	15.3	21.8	.6519	.0035			
	15.7.	15.2	21.4	.6500	.0019			



## II B. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß. u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Benzols im Gel in g	VIII g Benzol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
30.0	16.7.15	15.1	21.4	44.6485	0.0015			
20.0	17.7.	15.0	21.5	.6482	.0003	0.0519	5.6	
	19.7.	15.0	11.2	.6239	.0143			
	20.7.	15.1	11.5	.6221	.0018			Trübung ver- schwunden.
10.0	21.7.	15.1	11.4	.6213	.0008	0.0255	2.8	
	22.7.	15.3	3.9	.6143	.0070			
	23.7.	15.3	3.7	.6102	.0041			Gel über reinem Paraffinöl.
	24.7.	15.5	3.4	.6075	.0027			
2.0	26.7.	15.9	3.5	.6073	.0002	0.0121	1.3	
	27.7.	16.0	2.4	.6051	.0022			
	28.7.	16.0	2.2	.6030	.0021			
	29.7.	16.0	1.9	.6011	.0019			
	30.7.	16.0	1.6	.5955	.0056			
0.0	31.7.	16.0	1.5	.5952	.0003	0.0000	0.0	
Füllung des Gels mit Benzol.								
	2.8.	15.8	11.4	.6002	- 0.0050			
	3.8.	15.8	11.5	.6095	.0093			
	4.8.	15.9	11.5	.6168	.0073			
	5.8.	16.0	11.4	.6179	.0011			
10.0	6.8.	16.1	11.5	44.6180	.0001	0.0222	2.4	
	7.8.	16.2	21.4	.6211	0.0031			
	9.8.	16.3	21.6	.6219	.0008			
	10.8.	16.4	21.6	.6229	.0010			
20.0	11.8.	16.5	21.4	44.6227	+ .0002	0.0264	2.9	
	12.8.	16.5	42.0	.6514	- .0287			
	13.8.	16.5	41.1	.6672	.0158			
	14.8.	16.4	40.9	.6779	.0107			
40.0	16.8.	16.2	41.2	44.6787	.0008	0.0812	8.8	
	18.8.	16.0	51.2	.7005	.0218			
	19.8.	16.0	51.2	.7428	.0423			
	20.8.	15.9	51.0	.7689	.0261			Schwache Trübung.
	21.8.	15.6	51.0	.7990	.0301			
	23.8.	15.5	51.1	.8027	.0037			
50.0	24.8.	15.5	51.1	44.8031	.0004	0.2051	22.2	
	25.8.	15.4	57.4	.8442	.0411			
	26.8.	15.2	57.2	.8535	.0093			
	27.8.	15.0	57.1	.8593	.0058			
	28.8.	15.0	57.1	.8662	.0069			
	30.8.	15.2	57.2	.8690	.0028			
56.0	31.8.	15.2	57.2	44.8694	.0004	0.2710	29.4	
	1.9.	15.1	61.5	.8720	0.0026			
	2.9.	15.1	59.9	.8803	.0083			
	3.9.	15.2	61.4	.8898	.0095			
	4.9.	15.0	61.6	.8912	.0014			
60.0	6.9.	14.8	61.3	44.8917	.0005	0.2931	31.8	

II B. (Fortsetzung.)  
Wiederentleerung des Gels.

I Dampfdruck des Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Benzols im Gel in g	VIII g Benzol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
56.0	7.9. 15	14.8	57.9	.8802	0.0115			
	8.9.	14.9	57.9	.8719	.0083			
	9.9.	14.8	57.5	.8707	.0012			
	10.9.	14.7	57.4	44.8705	.0002	0.2721	29.5	
40.0	11.9.	14.9	42.5	.8393	.0312			
	13.9.	15.0	42.6	.8272	.0121			
	14.9.	15.0	42.2	.8197	.0075			
	15.9.	15.1	42.1	.8180	.0017			
20.0	17.9.	15.2	42.0	44.8175	.0005	0.2200	23.8	
	20.9.	15.0	22.1	.7253	.0922			Gel kreide- weiß.
	22.9.	15.0	22.0	.6740	.0513			
	24.9.	15.1	22.0	.6530	.0210			
2.0	27.9.	15.0	21.9	.6484	.0046			
	29.9.	14.9	21.9	.6451	.0033			
	20.10.	14.1	21.9	.6415	.0036			
	21.10.	14.1	21.8	44.6409	.0006	0.0446	4.8	
0.0	22.10.	14.2	5.4	.6228	.0181			Gel über reinem Paraffinöl.
	23.10.	14.5	5.1	.6191	.0037			
	25.10.	14.7	4.0	.6084	.0007			
	26.10.	14.8	3.2	44.6077	.0007	0.0125	1.1	
0.0	27.10.	15.0	2.5	.6048	.0029			
	28.10.	15.1	2.0	.6037	.0011			
	29.10.	15.2	2.1	.6029	.0008			
	30.10.	15.2	1.4	44.6025	.0004	0.0073	0.8	

## III A 30.

## Gelatine-Alkogel.

## Entleerung des Gels.

Wägekölbehen + Luft

44.4656

+ Fett

44.5604

luftleer

44.5423

+ Gelatine

45.4904

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
32.3	7.8.14	15.2	33.8	45.4904				
	10.8.	15.6	33.5	.4876	.0028			
	12.8.	15.9	33.5	.4878	.0002	0.3754	66.0	



## III A 30. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
29.8	15.8.14	16.0	31.5	45.4718	+ 0.0160			
	19.8.	16.0	31.6	.4650	.0068			
	22.8.	16.1	31.2	.4588	.0062			
	26.8.	15.8	31.2	.4520	.0068			
	29.8.	15.4	31.0	.4519	.0001	0.3396	59.7	
26.7	4.9.	15.4	28.4	.4428	.0091			Beginnende sehr schwache Trübung.
	15.9.	15.0	28.3	.4342	.0086			
	21.9.	15.0	28.3	.4280	.0062			
	26.9.	15.1	28.4	.4244	.0036			
	2.10.	14.9	28.5	.4182	.0062			
	12.10.	15.1	28.2	.4074	.0108			
	17.10.	15.2	28.0	.4073	.0001			
	22.10.	15.0	28.1	.4040	.0033			
	27.10.	15.0	27.9	.4032	.0008	0.2910	51.2	
	30.10.	14.9	25.7	.3810	.0222			
24.1	4.11.	14.8	25.6	.3489	.0321			Gel kreide- weiß.
	9.11.	15.1	25.5	.3404	.0085			
	17.11.	15.3	25.4	.3310	.0094			
	25.11.	14.8	25.4	.3284	.0026			
	1.12.	15.2	25.4	.3251	.0033			
	4.12.	15.0	25.3	.3216	.0035			
	8.12.	15.1	25.3	.3163	.0053			
21.0	14.12.	15.0	25.1	.3160	.0003	0.2040	35.9	
	18.12.	15.1	22.5	.3028	.0132			
	8.1. 15	14.9	22.5	.2873	.0155			
	14.1.	14.7	22.4	.2699	.0174			
	19.1.	14.6	22.2	.2690	.0009	0.1571	27.6	
18.6	22.1.	14.9	20.6	.2591	.0099			
	25.1.	15.0	20.1	.2585	.0006			
	29.1.	15.0	19.8	.2584	.0001	0.1466	25.8	
14.9	5.2.	14.9	16.9	.2240	0.0344			Trübung etwas schwächer. Trübung noch deutlich.
	8.2.	15.0	16.7	.2094	.0146			
	11.2.	14.9	16.7	.2056	.0038			
	13.2.	15.1	16.4	.2042	.0014			
	17.2.	15.1	16.1	.2041	.0001	0.0924	16.2	
	22.2.	15.1	11.4	.1834	.0207			
10.0	25.2.	15.1	11.2	.1790	.0044			
	27.2.	14.9	11.1	.1764	.0026			
	1.3.	15.0	11.1	.1733	.0031			
	3.3.	15.0	11.0	.1728	.0005	0.0613	10.8	
	5.3.	15.5	6.8	.1616	.0112			Trübung nur noch gering.
5.0	8.3.	14.8	6.9	.1490	.0126			
	12.3.	14.7	6.7	.1464	.0026			
	15.3.	14.9	6.3	.1458	.0006	0.0345	6.1	

## III A 30. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
1.0	24. 4. 15	14.5	2.4	45.1180	0.0278			Gel über reinem Glyzerin.
	29. 4.	15.0	2.2	.1176	.0004			
	5. 5.	15.1	2.0	.1174	.0002	0.0063	1.1	
0.0	15. 5.	15.0	1.4	.1138	.0036			Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	22. 5.	15.0	1.3	.1120	.0018			
	3. 6.	15.3	1.4	.1113	.0007			
	8. 6.	15.3	1.0	.1111	.0002	0.0000	0.0	

## Füllung des Gels mit Alkohol.

5.0	14.6.	16.5	7.0	45.1188	- 0.0077			
	16.6.	16.4	7.2	.1197	.0009			
	19.6.	15.8	6.8	.1200	.0003			
	21.6.	15.6	6.4	.1208	.0008			
	25.6.	15.5	6.0	.1209	.0001	0.0096	1.7	
10.0	30.6.	16.2	11.4	.1281	.0072			
	2.7.	16.3	11.2	.1329	.0048			
	5.7.	16.3	11.0	.1351	.0022			
	7.7.	15.7	11.1	.1355	.0004	0.0240	4.2	
18.6	9.7.	15.5	19.4	.1492	.0137			
	10.7.	15.2	19.7	.1552	.0060			
	12.7.	15.2	19.7	.1568	.0016			
	14.7.	15.3	19.9	.1575	.0007			
	16.7.	15.1	19.8	.1576	.0001	0.0458	8.1	
24.1	19.7.	15.0	27.0	.1698	.0122			
	20.7.	15.1	25.1	.1742	.0044			
	22.7.	15.3	25.0	.1755	.0013			
	26.7.	15.9	25.3	.1760	.0005	0.0640	11.3	
29.8	29.7.	16.0	31.0	.1958	.0198			
	31.7.	16.0	30.8	.2087	.0129			
	3.8.	15.8	30.9	.2120	.0033			
	5.8.	16.0	31.0	.2127	.0007	0.1004	17.7	
32.3	7.8.	16.2	33.2	.2193	.0066			
	9.8.	16.3	33.2	.2209	.0016			
	11.8.	16.5	33.5	.2253	.0044			
	13.8.	16.5	33.1	.2287	.0034			
	14.8.	16.4	33.4	.2295	.0008			
	16.8.	16.2	33.4	.2295	.0000	0.1171	20.6	

## Wiederentleerung des Gels.

29.8	18.8.	16.0	31.5	45.2211	0.0084			
	20.8.	15.9	31.1	.2189	.0022			
	21.8.	15.6	31.2	.2171	.0018			
	23.8.	15.5	31.1	.2167	.0004	0.1044	18.4	



## III A 30. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew.d.Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
24.1	25.8.15	15.4	25.6	.2140	.0027	0.0980	17.3	
	27.8.	15.0	25.5	.2107	.0033			
	28.8.	15.0	25.2	.2100	.0007			
18.6	30.8.	15.2	19.9	.2064	.0036	0.0931	16.4	
	1.9.	15.1	20.0	.2053	.0011			
	3.9.	15.2	19.9	.2049	.0004			
14.9	4.9.	15.0	16.9	.1999	.0050	0.0875	15.4	
	6.9.	14.8	16.7	.1991	.0008			
	8.9.	14.9	16.2	.1991	.0000			
10.0	10.9.	14.7	11.9	.1822	.0169	0.0596	10.5	Trübung.
	13.9.	15.0	11.9	.1784	.0038			
	15.9.	15.1	11.7	.1730	.0054			
	17.9.	15.2	11.4	.1715	.0015			
	20.9.	15.0	11.4	.1711	.0004			
5.0	22.9.	15.0	6.4	.1597	.0114	0.0342	6.0	
	24.9.	15.1	6.0	.1500	.0097			
	27.9.	15.0	6.1	.1461	.0039			
	29.9.	14.9	6.0	.1455	.0006			
1.0	20.10.	14.1	2.4	.1297	.0158	0.0061	1.1	Gel über reinem Glyzerin.
	21.10.	14.1	2.6	.1177	.0120			
	22.10.	14.2	2.2	.1172	.0005			
0.0	23.10.	14.5	1.7	.1144	.0028	0.0000	0.0	Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	25.10.	14.7	1.5	.1129	.0015			
	26.10.	14.8	1.4	.1120	.0009			
	27.10.	15.0	1.5	.1115	.0005			
	28.10.	15.1	1.3	.1114	.0001			

## III A 20.

## Gelatine-Alkogel.

Entleerung des Gels.

Wägekölbchen + Luft

46.6008

+ Vakuumfett

46.6790

luftleer

46.6628

+ Gelatine

47.6328

32.3	7.8. 14	15.2	33.4	47.6310	+ 0.0018	0.4095	73.5	
	10.8.	15.6	33.4	.6308	.0002			
	12.8.	15.9	30.9	.6114	.0194			
29.8	15.8.	16.0	31.2	.6006	.0108	0.3607	64.7	Beginnende Trübung an einzelnen Stücken.
	19.8.	16.0	31.3	.5910	.0096			
	22.8.	16.1	31.0	.5820	.0090			
	26.8.	15.8	30.9	.5820	.0000			

## III A 20. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
26.7	29.8. 14	15.4	27.9	47.5686	0.0134			
	4.9.	15.4	28.0	.5534	.0152			
	15.9.	15.0	28.4	.5432	.0102			
	21.9.	15.0	28.0	.5325	.0107			
	26.9.	15.1	27.9	.5232	.0093			
	2.10.	14.9	27.9	.5194	.0038			
	12.10.	15.1	28.1	.5144	.0050			
	17.10.	15.2	27.9	.5117	.0027			
	19.10.	15.2	28.0	.5098	.0019			
	21.10.	15.0	27.8	.5098	.0000	0.2886	51.8	
	23.10.	15.0	25.5	.4806	.0292			
	26.10.	15.0	25.6	.4420	.0386			Gel getrübt, aber nicht kreideweiß.
	28.10.	15.0	25.5	.4341	.0079			
	31.10.	14.9	25.4	.4268	.0073			
24.1	3.11.	14.8	25.5	.4244	.0024			
	5.11.	14.8	25.3	.4210	.0034			
	7.11.	15.0	25.3	.4180	.0030			
	9.11.	15.1	25.4	.4136	.0044			
	11.11.	15.2	25.2	.4133	.0003	0.1923	34.5	
	13.11.	15.2	22.5	.4016	.0117			
21.0	17.11.	15.3	22.4	.3886	.0130			
	19.11.	15.0	22.3	.3721	.0165			
	24.11.	14.8	22.1	.3717	.0004	0.1508	27.0	
	26.11.	14.8	19.9	.3617	.0100			
18.6	28.11.	15.0	19.9	.3599	.0018			
	2.12.	15.2	19.7	.3598	.0001	0.1389	24.9	
	4.12.	15.0	16.3	.3280	0.0318			Trübung noch immer deutlich.
14.9	7.12.	15.1	16.5	.3155	.0125			
	10.12.	15.0	16.5	.3130	.0025			
	12.12.	15.0	16.2	.3114	.0016			
	14.12.	15.0	16.0	.3110	.0004	0.0903	16.2	
10.0	16.12.	15.1	11.4	.2898	.0212			
	13.1. 15	14.7	11.6	.2860	.0038			
	15.1.	14.7	11.3	.2836	.0024			
	19.1.	14.6	11.4	.2812	.0024			
	21.1.	14.9	11.6	.2800	.0012			Trübung ver- schwunden.
	26.1.	15.0	11.2	.2790	.0010			
	2.2.	14.9	11.1	.2786	.0004	0.0580	10.4	
	4.2.	14.9	6.8	.2671	.0115			
	6.2.	15.0	6.7	.2612	.0059			
	16.2.	15.1	6.9	.2541	.0071			
5.0	19.2.	15.1	6.4	.2516	.0025			
	23.2.	15.1	6.2	.2510	.0006	0.0306	5.5	



## III A 20. (Fortsetzung).

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- zunahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
1.0	26.2.15	15.0	2.7	47.2298	- 0.0212	0.0062	1.1	Gel über reinem Glyzerin.
	1.3.	15.0	2.5	.2267	.0031			
	4.3.	15.0	2.2	.2264	.0003			
0.0	10.3.	14.8	1.4	.2231	.0033	0.0000	0.0	Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	15.3.	14.9	1.5	.2219	.0012			
	17.3.	14.9	1.4	.2206	.0013			
	23.4.	14.5	1.1	.2202	.0004			
Füllung des Gels mit Alkohol.								
5.0	26.4.15	14.8	6.0	47.2279	+ 0.0077	0.0139	2.5	
	28.4.	15.0	6.0	.2325	.0046			
	30.4.	15.0	5.9	.2338	.0013			
	3.5.	15.0	6.1	.2343	.0005			
10.0	5.5.	15.1	11.2	.2360	.0017	0.0219	3.9	
	7.5.	15.1	11.3	.2387	.0027			
	10.5.	15.0	11.3	.2415	.0028			
	12.5.	15.0	11.2	.2425	.0010			
14.9	15.5.	15.0	16.1	.2494	.0069	0.0291	5.2	
	17.5.	15.1	16.1	.2498	.0004			
18.6	19.5.	15.1	19.7	.2540	.0042	0.0354	6.3	
	21.5.	15.3	19.5	.2559	.0019			
	31.5.	15.1	19.6	.2563	.0004			
21.0	2.6.	15.3	22.4	.2596	.0033	0.0510	9.2	
	4.6.	15.2	22.0	.2638	.0042			
	7.6.	15.3	22.1	.2690	.0052			
	9.6.	15.3	22.1	.2718	.0028			
	11.6.	15.9	22.2	.2719	.0001			
24.1	14.6.	16.5	25.1	.2989	.0270	0.0864	15.5	
	16.6.	16.4	25.2	.3022	.0033			
	18.6.	16.0	25.0	.3068	.0046			
	21.6.	15.6	25.1	.3074	.0006			
26.7	23.6.	15.5	27.9	.3198	.0124	0.1020	18.3	
	25.6.	15.5	27.8	.3225	.0027			
	28.6.	16.0	27.9	.3232	.0007			
29.8	30.6.	16.2	30.8	.3281	.0049	0.1078	19.3	
	2.7.	16.3	30.8	.3290	.0009			
	5.7.	16.3	30.8	.3291	.0001			
32.3	7.7.	15.7	33.2	.3305	.0014	0.1107	19.9	
	9.7.	15.5	33.4	.3321	.0016			
	12.7.	15.2	33.3	.3320	- .0001			

## III A 20. (Fortsetzung.)

## Wiederentleerung des Gels.

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- zunahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
29.8	14.7. 15	15.3	31.4	47.3300	- 0.0020			
	16.7.	15.1	31.4	.3299	.0001			
	17.7.	15.0	31.0	.3295	.0004	0.1082	19.4	
26.7	19.7.	15.0	27.9	.3262	.0033			
	21.7.	15.1	28.1	.3254	.0008			
	23.7.	15.3	27.9	.3252	.0002	0.1040	18.6	
24.1	26.7.	15.9	25.8	.3240	.0012			
	28.7.	16.0	25.8	.3228	.0012			
	30.7.	16.0	25.5	.3220	.0008			
	2.8.	15.8	25.2	.3219	.0001	0.1009	18.1	
21.0	3.8.	15.8	22.4	.3201	.0018			
	5.8.	16.0	22.5	.3180	.0021			
	7.8.	16.2	22.2	.3174	.0006	0.0965	17.3	
18.6	9.8.	16.3	19.8	.3024	.0150			Trübung.
	11.8.	16.5	19.8	.3014	.0010			
	13.8.	16.5	19.6	.3011	.0003	0.0802	14.4	
14.9	14.8.	16.4	16.5	.2891	.0120			
	16.8.	16.2	16.2	.2799	.0092			
	18.8.	16.0	16.0	.2792	.0005	0.0585	10.5	
10.0	20.8.	15.9	11.5	.2544	.0248			
	21.8.	15.6	11.1	.2504	.0040			
	23.8.	15.5	11.2	.2501	.0003	0.0295	5.3	
5.0	25.8.	15.4	6.4	.2432	.0069			
	27.8.	15.0	6.5	.2420	.0012			
	28.8.	15.0	6.1	.2418	.0002	0.0212	3.8	
1.0	30.8.	15.2	2.2	.2311	.0107			Über reinem Glyzerin.
	1.9.	15.1	2.4	.2259	.0052			
	3.9.	15.2	2.0	.2248	.0011			
	4.9.	15.0	2.1	.2247	.0001	0.0045	0.8	
0.0	6.9.	14.8	1.2	.2228	.0019			
	8.9.	14.9	1.5	.2217	.0011			Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	10.9.	14.7	1.4	.2209	.0008			
	13.9.	15.0	1.1	.2204	.0005			
	15.9.	15.1	1.0	.2204	.0000	0.0000	0.0	



## IV. A.

## Gelatine-Alkogel.

## Entleerung des Gels.

Wägekölbchen + Luft

26.0373

+ Fett

26.1024

luftleer

26.0846

+ Gelatine

27.0342

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
32.6	29.5. 14	15.5	33.8	26.7775	0.2567			
	8.6.	15.3	33.7	.7764	.0011	0.2835	69.66	
	24.6.	15.5	30.8	.7594	.0170			
	30.6.	15.6	30.9	.7550	.0044			
29.8	3.7.	15.8	30.9	.7542	.0008	0.2614	64.2	
	15.7.	15.5	27.8	.6904	.0638			
	21.7.	15.5	28.1	.6778	.0126			
	25.7.	15.5	28.0	.6724	.0054			
	30.7.	15.4	27.9	.6678	.0046			
	4.8.	15.2	27.7	.6652	.0026			
	7.8.	15.2	27.8	.6640	.0012			
26.7	22.8.	16.1	27.8	.6636	.0004	0.1709	42.0	
	4.9.	15.4	26.0	.6268	.0368			
	20.10.	15.0	25.8	.6196	.0072			
	22.10.	15.0	25.8	.6100	.0096			
24.1	27.10.	15.0	25.4	.6106	— .0006	0.1181	29.0	Gel kreide- weiß.
	29.10.	15.0	22.2	.6025	+ .0081			
21.0	4.11.	14.8	22.0	.6016	.0009	0.1100	26.8	
	6.11.	14.9	20.8	.5916	.0100			
	10.11.	15.1	20.7	.5861	.0055			
	12.11.	15.1	20.5	.5794	.0067			
	14.11.	15.0	20.0	.5772	.0022			
	27.11.	14.9	19.7	.5760	.0012			
18.6	1.12.	15.2	20.0	.5757	.0003	0.0834	20.5	
	3.12.	15.0	16.5	.5620	.0137			
	9.12.	15.1	16.4	.5542	.0078			
	15.12.	15.0	16.8	.5522	.0020			
	18.12.	15.1	16.2	.5485	.0037			
14.9	8.1. 15	14.9	15.9	.5481	.0004	0.0559	13.7	Trübung ver- schwunden.
	14.1.	14.7	11.5	.5318	.0163			
	19.1.	14.6	11.9	.5286	.0032			
10.0	22.1.	14.9	11.2	.5278	.0008	0.0358	8.8	
	29.1.	15.0	6.4	.5163	.0115			
	3.2.	15.1	6.8	.5090	.0073			
5.0	5.2.	14.9	6.3	.5083	.0007	0.0165	4.0	
	11.2.	14.9	2.3	26.5010	0.0073			
	13.2.	15.1	2.0	.4974	.0036			
	16.2.	15.1	1.9	.4961	.0013			
	19.2.	15.1	1.5	.4920	.0041			
0.0	23.2.	15.1	1.4	.4916	.0004	0.0000	0.0	Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .

## V A.

## Gelatine-Alkogel.

## Entleerung des Gels.

Wägekölbehen + Luft

40.2260

+ Fett

40.2928

luftleer

40.2552

+ Gelatine

41.0074

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew.d. Wä- gefaß.u.d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
32.6	31.1.	14	14.5	34.2	41.0048	+ 0.0026		
	2.2.		14.6	33.9	.0032	0.0016		
	4.2.		14.7	33.8	.0026	.0006	0.3889	109.3
29.8	11.2.		14.7	32.9	40.9442	.0584		
	17.2.		14.9	32.8	.9034	.0408		
	28.2.		15.0	32.5	.8798	.0236		
	2.3.		15.0	31.1	.8778	.0020		
	1.5.		15.0	31.4	.8550	.0228		
	6.5.		15.2	31.1	.8552	- .0002	0.2417	67.9
	12.5.		15.0	29.2	.8112	+ .0440		
	14.5.		15.1	29.0	.7992	.0120		
	16.5.		15.1	28.8	.7986	.0016		
	19.5.		15.1	28.9	.7911	.0075		
	22.5.		15.1	28.8	.7856	.0055		
	27.5.		15.5	28.2	.7828	.0028		
	30.5.		15.8	28.0	.7770	.0058		
	9.6.		15.9	28.4	.7752	.0018		
	17.6.		16.0	28.4	.7666	.0086		
26.7	20.6.		15.8	28.5	.7647	.0019		
	24.6.		15.5	28.2	.7628	.0019		
	30.6.		15.6	28.0	.7616	.0012	0.1483	41.7
	3.7.		15.8	25.9	.7516	.0100		
	7.7.		15.7	25.4	.7486	.0030		
24.1	11.7.		15.5	25.5	.7420	.0066		
	15.7.		15.5	25.2	.7376	.0044		
	18.7.		15.5	25.2	.7364	.0012	0.1234	34.7
	21.7.		15.5	22.9	.7174	.0190		
	25.7.		15.5	22.8	.7100	.0074		
21.0	30.7.		15.4	23.0	.7070	.0030		
	4.8.		15.2	22.5	.7046	.0024		
	7.8.		15.2	22.6	.7026	.0020		
	10.8.		15.6	22.4	.7018	.0008	0.0890	25.0
	22.8.		16.1	21.0	.6926	.0092		
18.6	19.10.		15.2	20.3	.6829	.0089		
	21.10.		15.0	19.9	.6824	.0005	0.0698	19.6
	26.10.		15.0	15.9	.6696	.0128		
14.0	28.10.		15.0	16.0	.6670	.0026		
	31.10.		14.9	15.4	.6664	.0006	0.0542	15.2



## V A. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel in g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
10.0	3.11.14	14.8	12.1	40.6650	0.0014			
	9.11.	15.1	12.0	.6538	.0112			
	11.11.	15.2	11.5	.6519	.0019			
	13.11.	15.2	11.3	.6504	.0015	0.0385	10.8	
5.0	17.11.	15.3	6.9	.6366	.0138			
	19.11.	15.0	7.2	.6328	.0038			
	24.11.	14.8	6.7	.6304	.0024			
	26.11.	14.8	6.5	.6314	.0010	0.0199	5.6	
	2.12.	15.2	2.9	.6229	.0085			
	8.12.	15.1	2.5	.6215	.0014			
	11.12.	15.0	2.4	.6211	.0004	0.0100	2.9	
	16.12.	15.1	1.9	.6135	.0076			Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
0.0	13.1. 15	14.7	1.4	.6125	.0010			
	15.1.	14.7	1.5	.6117	.0008			
	19.1.	14.6	1.3	.6111	.0006	0.0000	0.0	

## VI A.

## Gelatine-Alkogel.

## Entleerung des Gels.

Wägekölbehen + Luft	42.4290
+ Fett	42.4822
luftleer	42.4442
+ Gelatine	43.2472

32.3	4.8. 14	15.2	33.9	43.2386	+ 0.0086			
	7.8.	15.2	33.5	.2362	.0024			
	11.8.	15.6	33.6	.2354	.0008	0.4997	173.0	
	15.8.	16.0	31.4	.0144	.2210			
	22.8.	16.1	31.0	42.9300	.0844			
	4.9.	15.4	31.1	.9157	.0143			
	19.10.	15.2	30.9	.9076	.0081			
29.8	21.10.	15.0	30.2	.9086	- .0010	0.1731	59.9	
	23.10.	15.0	28.4	.8710	+ .0376			
	26.10.	15.0	28.4	.8700	.0010			
	28.10.	15.0	28.2	.8686	.0014			
	31.10.	14.9	28.0	.8594	.0092			
26.7	3.11.	14.8	28.1	.8388	.0206			
	5.11.	14.8	28.2	.8367	.0021			
	7.11.	15.0	27.9	.8362	.0005	0.1010	35.0	

## VI A. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Alkohols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß u. d. Gels + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Alkohols im Gel g	VIII g Alkohol auf 100 g Gel- substanz	IX Be- merkungen
24.1	9.11.14	15.1	25.8	42.8280	0.0082			
	11.11.	15.2	25.5	.8270	.0010			
	13.11.	15.2	25.2	.8265	.0005			
	17.11.	15.3	25.4	.8267	— .0002			
	19.11.	15.0	15.1	.8263	+ .0004			
	27.11.	14.9	25.3	.8261	.0002	0.0911	31.6	
21.0	1.12.	15.2	22.8	.8154	.0107			
	3.12.	15.0	22.4	.8101	.0053			
	9.12.	15.1	22.7	.8064	.0037			
	15.12.	15.0	22.9	.8012	.0052			
	18.12.	15.1	22.4	.8002	.0010			
	8.1. 15	14.9	22.1	.7955	.0047			
	14.1.	14.7	22.2	.7919	.0036			
	16.1.	14.8	22.3	.7905	.0014			
	22.1.	14.9	22.2	.7903	.0002	0.0556	19.3	
18.6	29.1.	15.0	20.5	.7875	.0028			
	3.2.	15.1	20.1	.7855	.0020			
	5.2.	14.9	19.9	.7846	.0009			
	11.2.	14.9	19.8	.7839	.0007			
	13.2.	15.1	20.1	.7835	.0004	0.0490	17.0	
14.0	16.2. 15	15.1	15.5	42.7794	0.0041			
	19.2.	15.1	15.5	.7780	.0014			
	23.2.	15.1	15.6	.7765	.0015			
	25.2.	15.1	15.4	.7758	.0017			
	27.2.	14.9	15.3	.7754	.0004	0.0413	14.3	
10.0	1.3.	15.0	11.9	.7683	.0071			
	3.3.	15.0	12.2	.7642	.0041			
	5.3.	15.5	12.0	.7611	.0031			
	8.3.	14.8	11.3	.7592	.0019			
	12.3.	14.7	11.4	.7586	.0006	0.0248	8.6	
5.0	15.3.	14.9	6.4	.7534	.0052			
	24.4.	14.5	6.5	.7520	.0014			
	29.4.	15.0	6.3	.7491	.0029			
	5.5.	15.1	6.1	.7484	.0007	0.0150	5.2	
0.0	15.5.	15.0	1.9	.7411	.0073			
	22.5.	15.0	2.1	.7372	.0039			
	3.6.	15.3	2.0	.7349	.0023			
	14.6.	16.5	1.7	.7338	.0011			
	16.6.	16.4	1.5	.7332	.0006			
	19.6.	15.8	1.4	.7330	.0002	0.0000	0.0	



**Kohle (aus Kokosnußrinde).**

Wässerung.

Wägekölbchen + Luft

29.9446

+ Vakuumfett

29.9822

luftleer

29.9662

+ Kohle

30.8282

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Gefäßes + Kohle (evak.)	VI Gewichts- zunahme	VII Gewicht des Wassers in der Kohle	VIII g Wasser auf 100 g Kohle	IX Be- merkungen
0	23.7. 14	15.5		30.8282				
	25.7.	15.5	1.1	.8196	- 0.0086	0.0000	0.00	
	29.7.	15.5	1.05	.8200	+ .0004			
	30.7.	15.4	1.1	.8205	.0005			
	31.7.	15.3	1.0	.8205	.0000			
0.85	3.8.	15.4	2.0	.8228	.0023			
	4.8.	15.2	1.9	.8230	.0002			
	7.8.	15.2	1.9	.8230	.0000	0.0025	0.3	
1.65	10.8.	15.6	2.9	.8316	.0086			
	12.8.	15.9	2.7	.8336	.0020			
	15.8.	16.0	2.7	.8340	.0004	0.0135	1.6	
2.58	19.8.	16.0	3.8	.8376	.0036			
	22.8.	16.1	3.6	.8382	.0006			
	26.8.	15.8	3.6	.8384	.0002	0.0179	2.1	
4.2	29.8.	15.4	5.5	.8486	.0102			
	4.9.	15.4	5.3	.8482	- .0004			
	15.9.	15.0	5.3	.8482	± .0000	0.0277	3.2	
5.5	21.9.	15.0	6.8	.8764	+ .0282			
	26.9.	15.1	6.9	.8781	.0017			
	2.10.	14.9	6.7	.8785	.0004	0.0580	6.8	
6.05	12.10.	15.1	7.1	.8864	.0079			
	17.10.	15.2	7.2	.8976	.0112			
	22.10.	15.0	7.2	.8968	- .0008			
	27.10.	15.0	7.1	.9000	+ .0032			
	30.10.	14.9	7.4	.9007	.0007			
	4.11.	14.8	7.0	.9007	± .0000	0.0802	9.4	
6.75	9.11.	15.1	7.9	.9328	+ .0321			
	17.11.	15.3	7.9	.9346	.0018			
	25.11.	14.8	7.9	.9349	.0003	0.1144	13.4	
7.95	1.12.	15.2	9.0	.9550	.0201			
	4.12.	15.0	8.9	.9546	- .0004			
	8.12.	15.1	9.1	.9542	.0002			
	14.12.	15.0	8.9	.9540	.0002			
	18.12.	15.1	9.0	.9540	± .0000	0.1335	15.6	
8.77	8.1. 15	14.9	9.9	.9608	+ .0068			
	14.1.	14.7	9.9	.9612	.0004	0.1407	16.5	

## Kohle. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Gefäßes + Kohle (evak.)	VI Gewichts- zunahme	VII Gewicht des Wassers in der Kohle	VIII g Wasser auf 100 g Kohle	IX Be- merkungen
9.75	19.1. 15	14.6	11.1	30.9637	+ 0.0025			
	22.1.	14.9	11.0	.9648	.0011			
	25.1.	15.0	10.9	.9636	- .0012			
	29.1.	15.0	10.8	.9635	- .0001	0.1430	16.7	
10.55	5.2.	14.9	11.8	.9661	+ .0026			
	8.2.	15.0	11.7	.9660	- .0001			
	11.2.	14.9	11.7	.9660	± .0000	0.1455	17.0	
12.5	13.2.	15.1	14.0	31.0078	+ .0418			
	17.2.	15.1	14.0	.0196	.0118			
	22.2.	15.1	13.8	.0620	.0424			
	25.2.	15.1	13.8	.0344	- .0276			
	27.2.	14.9	13.9	.0360	+ .0016			
	1.3.	15.0	13.8	.0361	.0001			
	3.3.	15.0	13.8	.0360	- .0001	0.2155	25.2	

## Entwässerung.

Wägekölbchen + Luft

29.9446

+ Vakuumfett

29.9822

luftleer

29.9662

+ Kohle (gewässert)

31.0360

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Wägegefäßes + Kohle in g	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Wassers in der Kohle	VIII g Wasser auf 100 g Kohle	IX Be- merkungen
12.5	5.3. 15	15.5	13.8	31.0360		0.2155	25.2	
10.55	8.3.	14.8	12.9	30.9765	+ 0.0595			
	12.3.	14.7	12.3	.9746	.0019			
	15.3.	14.9	11.9	.9745	.0001	0.1540	18.0	
9.75	24.4.	14.5	11.5	.9724	.0021			
	29.4.	15.0	11.0	.9716	.0008	0.1511	17.7	
8.77	5.5.	15.1	10.8	.9664	.0052			
	15.5.	15.0	10.6	.9667	- .0003			
	22.5.	15.0	10.1	.9666	+ .0001	0.1462	17.1	
7.95	3.6.	15.3	9.9	.9630	.0036			
	8.6.	15.3	9.3	.9625	.0005	0.1420	16.6	
6.75	14.6.	16.5	9.2	.9540	.0085			
	16.6.	16.4	8.9	.9538	.0002	0.1333	15.6	



## Kohle. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Gefäßes + Kohle (evak.) in g	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Wassers in der Kohle in g	VIII g Wasser auf 100 g Kohle	IX Be- merkungen
6.05	19.6. 15	15.8	8.1	30.9512	0.0026			
	21.6.	15.6	7.8	.9505	.0007			
	25.6.	15.5	7.4	.9504	.0001	0.1299	15.2	
5.5	30.6.	16.2	7.4	.9454	.0050			
	2.7.	16.3	7.1	.9453	.0001			
	5.7.	16.3	6.9	.9453	.0000	0.1248	14.6	
4.2	7.7.	15.7	6.5	.9153	.0300			
	9.7.	15.5	6.1	.9142	.0011			
	10.7.	15.2	5.7	.9140	.0002	0.0935	11.0	
2.58	12.7.	15.2	3.8	.9044	.0096			
	14.7.	15.3	3.9	.9042	.0002			
	16.7.	15.1	3.9	.9040	.0002	0.0835	9.8	
1.65	19.7.	15.0	3.0	.8993	.0047			
	20.7.	15.1	2.8	.8994	— .0001	0.0789	9.2	
0.85	22.7.	15.3	2.0	.8956	+ .0038			
	26.7.	15.9	1.9	.8950	.0006			
	29.7.	16.0	2.0	.8950	.0000	0.0745	8.7	
0.00	31.7.	16.0	1.2	.8920	.0030			Über konz.
	3.8.	15.8	1.3	.8920	.0000	0.715	8.4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Wiederwässerung.								
0.00	3.8. 15	15.8	1.3	30.8920	Gew.-Zunahme	0.0715	8.4	
1.65	5.8.	16.0	3.0	.8982	0.0062			
	7.8.	16.2	2.8	.8998	.0016			
	9.8.	16.3	2.8	.8998	.0000	0.0793	9.3	
2.58	11.8.	16.5	3.9	.9030	.0032			
	13.8.	16.5	3.9	.9030	.0000	0.0825	9.7	
4.2	14.8.	16.4	5.6	.9126	.0096			
	16.8.	16.2	5.5	.9127	.0001	0.0922	10.8	
5.5	18.8.	16.0	6.9	.9215	.0088			
	20.8.	15.9	6.9	.9219	.0004	0.1014	11.9	
6.05	21.8.	15.6	7.2	.9422	.0203			
	23.8.	15.5	7.3	.9420	— .0002	0.1215	14.2	
6.75	25.8.	15.4	7.9	.9532	+ .0112			
	27.8.	15.0	8.0	.9536	.0004	0.1331	15.6	
7.95	28.8.	15.0	9.0	.9619	.0083			
	30.8.	15.2	9.0	.9620	.0001	0.1415	16.6	

## Kohle. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Gefäßes + Kohle (evak.) in g	VI Gewichts- zunahme	VII Gewicht des Wassers in der Kohle in g	VIII g Wasser auf 100 g Kohle	IX Be- merkungen
8.77	1.9. 15	15.1	10.0	30.9660	0.0040	0.1458	17.1	
	3.9.	15.2	10.0	.9663	.0003			
9.75	4.9.	15.0	11.4	.9689	.0026	0.1486	17.4	
	6.9.	14.8	11.2	.9690	.0001			
	8.9.	14.9	10.7	.9691	.0001			
10.55	10.9.	14.7	11.9	.9695	.0004	0.1493	17.5	
	13.9.	15.0	11.9	.9698	.0003			
	15.9.	15.1	11.8	.9698	.0000			
12.5	17.9.	15.2	14.2	31.0330	.0632	0.2135	25.0	
	20.9.	15.0	14.2	.0339	.0009			
	22.9.	15.0	13.9	.0340	.0001			
	24.9.	15.1	14.0	.0340	.0000			

## Benzol-Permutit.

## Entleerung des Permutits.

Wägekölbehen + Luft	40.0946
+ Fett	40.1867
luftleer	40.1720
+ Permutit (trocken)	40.9912

I Dampfdruck des Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß. u. des Permutits + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Benzols im Permutit	VIII g Benzol auf 100 g Permutit	IX Be- merkungen
60.0	18.8. 15	16.0	61.9	41.4766	- 0.0008	0.4832	59.0	
	20.8.	15.9	61.4	.4774				
56.0	23.8.	15.5	57.9	.4486	.0288	0.4185	51.1	Permutit weißgelb opak.
	27.8.	15.0	58.2	.4200	.0286			
	30.8.	15.2	58.0	.4118	.0082			
	31.8.	15.2	57.6	.4129	- .0011			
	1.9.	15.1	57.5	.4125	+ .0004			
	4.9.	15.0	52.8	.3088	.1037			
	6.9.	14.8	52.1	.2586	.0502			
	8.9.	14.9	51.9	.2532	.0054			
	11.9.	14.9	51.8	.2237	.0295			
	14.9.	15.0	52.0	.2114	.0123			
50.0	17.9.	15.2	52.2	.2076	.0038	0.2077	25.5	
	20.9.	15.0	51.8	.2026	.0050			
	22.9.	15.0	51.8	.2013	.0013			
	24.9.	15.1	51.6	.2013	.0000			



## Benzol-Permutit. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck des Benzols (korr.) in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gew. d. Wäge- gefäß. u. des Permutits + Dampf im Gefäß (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Benzols im Permutit	VIII g Benzol auf 100 g Permutit	IX Be- merkungen
40.0	27.9. 15	15.0	41.9	41.1215	0.0798			
	29.9.	14.9	42.0	.1098	.0117			
	20.10.	14.1	41.6	.0969	.0129			
	21.10.	14.1	41.7	.0949	.0020			
	22.10.	14.2	41.7	.0947	.0002	0.1015	12.4	
30.0	23.10.	14.5	31.9	.0897	.0050			
	25.10.	14.7	31.4	.0835	.0062			
	26.10.	14.8	31.5	.0814	.0021			
	27.10.	15.0	31.4	.0809	.0005	0.0882	10.8	
	28.10.	15.1	22.2	.0784	.0025			
20.0	29.10.	15.2	21.9	.0712	.0072			
	30.10.	15.2	21.8	.0706	.0006	0.0785	9.6	
	1.11.	15.1	12.4	.0616	.0090			
10.0	2.11.	15.0	11.9	.0545	.0071			
	3.11.	15.0	11.4	.0538	.0007	0.0621	7.6	
	4.11.	14.8	2.8	.0122	.0416			
0.0	5.11.	14.7	2.4	.0029	.0093			Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	6.11.	14.5	1.7	40.9918	.0111			
	8.11.	14.6	1.5	.9912	.0006	0.0000	0.0	

## Hydrophan (von Hubertusburg).

## Entwässerung.

Wägekölbehen + Luft	52.5074
+ Vakuumfett	52.6235
luftleer	52.6037
+ Hydrophan (trocken)	53.5278
+ Hydrophan (gewässert)	53.6885

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Wägegefäßes + Hydrophan (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Wassers im Hydrophan	VIII g Wasser auf 100 g Hydrophan	IX Be- merkungen
12.5	18.12. 13	14.5	14.0	53.6885				
	21.1. 14	14.8	13.8	.6901	0.0016			
	31.1.	14.5	13.9	.6903	.0002	0.1625	17.60	
10.55	12.2.	14.7	12.4	.5590	.1313			
	14.2.	14.8	12.0	.5586	.0004			
	21.2.	14.7	11.8	.5582	.0002	0.0304	3.29	

## Hydrophan. (Fortsetzung.)

I Dampfdruck nach REG- NAULT in mm	II Tag	III Temperatur	IV Abgelesener Dampfdruck in mm	V Gewicht des Wägegefäßes + Hydrophan (evak.)	VI Gewichts- abnahme	VII Gewicht des Wassers im Hydrophan	VIII g Wasser auf 100 g Hydrophan	IX Be- merkungen
9.75	27.2. 14	14.8	11.7	53.5541	0.0041			
	28.2.	15.0	11.0	.5532	.0009			
	2.3.	15.0	11.2	.5524	.0008			
	23.4.	15.1	11.1	.5520	.0004	0.0242	2.62	
8.77	1.5.	15.0	10.2	.5502	.0018			
	6.5.	15.2	10.4	.5491	.0011			
	12.5.	15.0	10.3	.5483	.0008			
	14.5.	15.1	10.0	.5482	.0001	0.0204	2.21	
7.3	23.5.	15.1	8.8	.5461	.0021			
	18.6.	16.1	8.7	.5453	.0008			
	2.7.	16.0	8.6	.5450	.0003	0.0172	1.86	
6.55	23.7.	15.5	7.9	.5448	.0002			
	25.7.	15.5	7.9	.5451	– .0003			
	29.7.	15.5	7.8	.5450	+ .0001	0.0172	1.86	
4.7	31.7.	15.3	6.5	.5448	.0002			
	4.8.	15.2	6.3	.5446	.0002			
	7.8.	15.2	6.0	.5446	.0000	0.0168	1.82	
2.9	11.8.	15.6	4.2	.5431	.0015			
	22.8.	16.1	4.1	.5428	.0003			
	4.9.	15.4	4.2	.5426	.0002	0.0148	1.60	
0.85	15.9.	15.0	2.2	.5377	.0049			
	21.9.	15.0	2.3	.5359	.0018			
	26.9.	15.1	2.1	.5354	.0005	0.0076	0.82	
0.00	22.10.	15.0	1.6	.5294	.0060			Über konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	4.11.	14.8	1.9	.5289	.0065			
	17.11.	15.3	1.7	.5280	.0009			
	1.12.	15.2	1.4	.5278	.0002	0.0000	0.00	

Herrn Professor ZSIGMONDY habe ich meinen aufrichtigsten Dank für das wohlwollende Interesse, mit dem er den Fortgang meiner Untersuchungen stets begleitet hat, auszusprechen.

**Göttingen**, Institut für anorganische Chemie der Universität.  
Im Juni 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1917.



## Zur Kenntnis des Berlinerblau-Hydrosols.

VON WILHELM BACHMANN.

### Inhaltsübersicht.

Einleitung 77. — Historisches 77. — Drei Erklärungen für das Zustandekommen grüner Farbennuancen bei der Berlinerblaureaktion in Gegenwart überschüssigen Ferrocyankaliums; die grüne Farbe kann zurückführbar sein auf: 1. Mischfarbwirkung 79. — 2. hohen Zerteilungsgrad des Ferrocyanidfarbstoffes 79. — 3. eine grün gefärbte chemische Verbindung 79. — I. Die Möglichkeit einer Mischfarbwirkung 80. — II. Untersuchung über den Zerteilungsgrad des Berlinerblaus in seinen Hydrosolen 82. — 1. Ultramikroskopie der Versuchslösungen 83. — 2. Die Berlinerblaulösungen 84. — 3. Ultrafiltration und Ultramikroskopie der Berlinerblaulösungen 85. — 4. Verhalten der das Ultrafilter [passierenden grünen Hydrosole nach Zusatz von Kochsalzlösung 88. — Farbumschlag und Tyndalleffekt 88. — Ultrafiltration nach Kochsalzzugabe 89. — 5. Veränderung der optisch unauflösbaren Hydrosole im Licht 89. — 6. Peptisation des Berlinerblaus mit Ferrocyankalium 90. — 7. Überführungsversuch 90. III. Analytisch-chemischer Teil 91. — Zusammenfassung 93.

### Einleitung.

Über das Berlinerblau und ihm verwandte Ferrocyanide des dreiwertigen Eisens besteht eine umfangreiche Literatur<sup>1</sup> mit zum Teil einander widersprechenden Ergebnissen.<sup>2</sup> Im Jahre 1905 haben es K. A. Hofmann<sup>3</sup> und Mitarbeiter unternommen, auf grund eigener experimenteller Studien das bislang vorliegende Material zu sichten. Aus dieser Arbeit interessiert uns im Hinblick auf das folgende besonders der unter dem Namen des „löslichen Berlinerblau“ bekannte Farbstoff und zwar deshalb, weil er kolloidale Lösungen<sup>4</sup> zu bilden vermag. Die Charakterisierung dieses Körpers wurde von den erwähnten Autoren nach dem Vorgange von SKRAUP durchgeführt.

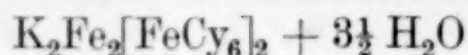
<sup>1</sup> Vgl. F. BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie* 1 (1893), 1423—1425.

<sup>2</sup> Vgl. J. MESSNER, *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 130.

<sup>3</sup> K. A. HOFMANN, O. HEINE und F. HÖCHTLEN, *Ann.* 337 (1904), 1—36; K. A. HOFMANN und RESENSCHECK, *Ann.* 340 (1905), 267; 342 (1905), 364.

<sup>4</sup> *Ann.* 337 (1904), 7. Vgl. auch TH. GRAHAM, *Ann.* 121 (1862), 48.

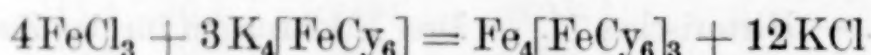
SKRAUP<sup>1</sup> schrieb dem löslichen Berlinerblau bekanntlich die Formel



zu. Diese Formel wurde bis auf eine Abweichung von 2% im Kohlenstoffgehalt von K. A. HOFMANN und Mitarbeitern bestätigt.<sup>2</sup>

Schon nach den Untersuchungen von BRÜCKE (1866)<sup>3</sup> und REINDEL (1867)<sup>4</sup> kann das lösliche Berlinerblau beim Versetzen von Eisenoxydsalzlösungen mit überschüssigem gelben Blutlaugensalz, nach SKRAUP<sup>5</sup> beim Versetzen von Eisenoxydulsalzlösung mit überschüssigem roten Blutlaugensalz erhalten werden.

Läßt man die bekannte Berlinerblaureaktion



bei Überschuß von Ferrocyankalium und geeigneter Verdünnung der beiden Reaktionskomponenten vor sich gehen, so erhält man bekanntlich mehr oder weniger grünblaue und — bei großem Überschuß des Kaliumferrocyanids — sogar lichtgrüne Flüssigkeiten. Es läßt sich also zeigen, daß diese Farbenübergänge nur abhängig sind von der Menge des bei der Reaktion gegenwärtigen Ferrocyankaliums. Demgemäß lassen sich alle gewünschten Farbennuancen zwischen einem reinen Blau und lichten Grün herstellen. Dem äquivalenten Verhältnis von Eisenchlorid zu Ferrocyankalium entspricht ein sattes Blau; bei 30 fachem Überschuß an Blutlaugensalz bekommt man eine lebhaft grün gefärbte Flüssigkeit. Die beiden Endglieder einer solchen Reihe sind, ihrem Äußeren nach zu urteilen, also völlig verschieden voneinander, so verschieden, daß man versucht sein möchte, in der grünen Lösung einen anderen Körper als in der blauen anzunehmen.

Die hier mitgeteilte Untersuchung stellt sich nun die Aufgabe, die Farbenwandlung solcher Berlinerblaulösungen in Abhängigkeit von der Konzentration des überschüssigen Ferrocyankaliums aufzuklären.

<sup>1</sup> ZD. H. SKRAUP, *Ann.* 186 (1877), 371, 374.

<sup>2</sup> Den höheren Kohlenstoffgehalt ihres Präparates erklären die Autoren durch die Vorbehandlung desselben mit Alkohol zwecks Auswaschung des Alkalichlorids; eine gewisse Menge Alkohol wird dabei vom Präparat so festgehalten, daß es mit allen Mitteln nicht möglich ist, die Substanz alkoholfrei zu bekommen; l. c. Seite 5 (*Ann.* 337).

<sup>3</sup> *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie* 1866, 288.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. Chemie* (herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER) 1868, 93; *Journ. f. prakt. Chem.* 102 (1867), 38.

<sup>5</sup> *Ann.* 186 (1877), 374.



Drei Erklärungen erscheinen hier möglich:

1. Die grüne Farbe kann eine Mischfarbe sein, welche durch die färbende Wirkung gebildeten Berlinerblaus einerseits sowie des gelben Ferrocyankaliums und kolloiden Eisenoxyds andererseits zustandekommt. Das Vorhandensein des letzteren in verdünnten Eisenoxydsalzlösungen ist bekannt. Die Hydrolyse derselben wird durch die meist geringe — aber immerhin nachweisbare — Alkalinität der Ferrocyankaliumlösung noch wesentlich vermehrt. Mit wachsendem Gehalt an Blutlaugensalz wird daher infolge Zunahme der Konzentration des kolloiden Eisenoxyds auch der Farbton des Reaktionsproduktes immer weiter gegen Grün bis Gelb hin verschoben.

2. Die grüne Farbe kann eine Folge der feineren Zerteilung des Farbstoffes in den betreffenden Hydrosolen sein. Daß dies denkbar ist, dafür sprechen analoge Gesetzmäßigkeiten bei anderen kolloiden Lösungen. Es sei erinnert an kolloide Goldlösungen, die je nach dem Zerteilungsgrad des Goldes blau, violett, rubinrot, hellrot usw. gefärbt sein können, an das Goldrubinglas, welches bei molekularer Zerteilung des Goldes farblos, beim „Anlaufen“ rot wird, bei Bildung sehr großer Teilchen (Teilchenaggregate) aber blau, an das kolloide Arsensulfid, welches in feiner Zerteilung seinen Hydrosolen eine blaßhellgelbe, in gröberer Dispersion aber eine rötlichgelbe Farbe erteilt, erinnert weiterhin an das kolloide Selen, welches nach THE SVEDBERG mit zunehmender Zerteilung eine abnehmende Lichtabsorption zeigt, also hellere Sole ergibt.<sup>1</sup>

3. Man könnte in den grünen Lösungen eine grüne chemische Verbindung als färbendes Prinzip annehmen. Eine solche Annahme hat nichts Befremdendes, wenn man bedenkt, daß die Kaliumatome des Blutlaugensalzes sehr leicht teilweise oder ganz gegen andere Metalle bzw. gegen positive Komplexe substituierbar sind.<sup>2</sup> Es gelang jedoch nicht eine derartige Verbindung zu isolieren. Beim Ausfällen des grünen Hydrosols mit Neutralsalzen, Säuren, Alkohol trat entweder sofort deutlicher Farbenumschlag in Blau ein oder man erhielt schließlich in allen Fällen denselben tiefblauen Niederschlag. Ja ein solcher wurde sogar beim Fällen mit gesättigter Ferrocyankaliumlösung erhalten, ein Beweis dafür, daß eine hypothetische grüne Verbindung auch bei Überschuß von

<sup>1</sup> THE SVEDBERG, Die Existenz der Moleküle, S. 50.

<sup>2</sup> Vgl. *Lexikon d. anorg. Verbindungen* II, 194, 195, 196, 210, 211 (Leipzig 1912—1914).

Ferrocyankalium nicht existieren dürfte. Die Analyse des mit Kochsalz ausgefällten blauen Körpers deutete nicht auf ein chemisches Individuum, sondern auf ein Gemisch, bestehend aus ca. 13 Mol löslichen Berlinerblaus, 1 Mol unlöslichen Berlinerblaus, 3 Mol Eisenoxyd und 109 Mol Wasser.

Die Annahme einer definierten chemischen Verbindung ist nach den unter 1. und 2. aufgeführten Ursachen für die Erklärung der grünen Farbe nicht mehr notwendig. Ein gleichsinniges Zusammenwirken der beiden Faktoren: Mischfarbe und hoher Zerteilungsgrad erweist sich für das Zustandekommen grüner Nuancen als vollkommen hinreichend.

Der Gang der Untersuchung wird zunächst darauf gerichtet sein, über die Möglichkeit einer Mischfarbwirkung zu entscheiden. Sodann wird nach einer ultramikroskopischen Prüfung der Versuchslösungen der Zerteilungsgrad der Berlinerblauhydrosole mit Hilfe der Methoden der Ultrafiltration und Ultramikroskopie in seiner Abhängigkeit von der Konzentration des Kaliumferrocyanids untersucht werden. Dabei ergibt sich eine Analogie zu der Wirkung von Peptisationsmitteln (z. B. zur Alkali-peptisation der Zinnsäure), die in wachsenden Mengen angewandt eine Zunahme des Zerteilungsgrades bedingen. Daran wird sich endlich die analytisch-chemische Untersuchung des aus den grünen Lösungen bei Kochsalzkoagulation erhaltenen blauen Körpers anschließen.

#### I.

Die blaugrüne bis lichtgrüne Farbe von Berlinerblaulösungen (mit einem Gehalt an überschüssigem<sup>1</sup> Ferrocyankalium) kann, wie erwähnt, eine Mischfarbe sein, welche auf die färbende Kraft zweier Bestandteile, eines blauen und eines gelben, zurückzuführen ist. Als den blauen dürfen wir das gebildete Berlinerblau ansehen, den gelben könnte man zunächst in der überschüssigen Ferrocyanalkaliumlösung suchen, welche ja bei hinreichender Konzentration an sich eine gelbe Farbe besitzt. Diese kommt jedoch nicht in Betracht; denn die grüne Färbung des Reaktionsproduktes findet sich gerade besonders schön ausgeprägt in Verdünnungen, bei welchen eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes vollkommen farblos erscheint. Der gelbfärbende Bestandteil stammt vielmehr aus der verdünnten Eisenchloridlösung. Eine solche enthält bekanntlich kolloid ge-

<sup>1</sup> 10—30 facher Überschuß.



löstes Eisenoxyd.<sup>1</sup> Für diese schon lange erwiesene Tatsache bietet eine interessante Bestätigung ein später beschriebener ultramikroskopischer Befund. Die Färbekraft kolloiden Eisenoxyds ist gleichfalls allbekannt, ebenso wie die Vertiefung des Farbtons hochverdünnter Eisenoxydsalzlösungen schon durch Spuren von Alkali.<sup>2</sup> Nun ist es in Hinsicht auf das letztere von Bedeutung, daß eine Lösung des nicht völlig reinen Kaliumferrocyanids fast immer eine schwachalkalische Reaktion<sup>3</sup> besitzt, namentlich aber dann, wenn sie längere Zeit am Licht<sup>4</sup> gestanden hat. Je größer der Überschuß an Ferrocyankalium<sup>3</sup>, der bei der Berlinerblaureaktion gegenwärtig ist, um so beträchtlicher wird der in kolloides  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwandelte Anteil des Eisens werden, um so geringer der für den Umsatz mit Kaliumferrocyanid noch disponible Anteil  $\text{FeCl}_3$ , um so geringer also auch die Menge des gebildeten Blaus. Das Zusammenwirken dieser Umstände kann sehr wohl eine Verschiebung im Farbton des Reaktionsproduktes gegen Grün und schließlich bis gegen Gelb zur Folge haben.

Diese Möglichkeit illustriert noch folgender einfacher Versuch:

Gießt man in ein Hydrosol des Eisenoxyds von annähernd gleicher Färbung, wie sie eine Spur Alkali an einer hochverdünnten<sup>5</sup> Ferrichloridlösung hervorruft, langsam eine blaue Lösung von Berlinerblau ein, so erhält man Flüssigkeiten mit ähnlichen Farbtönen, wie wir sie bei der Berlinerblaureaktion in Gegenwart mehr oder weniger überschüssigen Ferrocyankaliums beobachten: von Gelb über Gelbgrün, Grün, Blaugrün bis zum (etwas grünstichigen) Blau. Dabei zeigt sich aber, daß die Farbintensität der Mischung von löslichem Berlinerblau und kolloidem Eisenoxyd viel größer ist als die in dem Reaktionsgemisch von Ferrocyankalium und

<sup>1</sup> Vgl. z. B. WILH. OSTWALD, Grundlinien d. anorg. Chem. 583 (Leipzig 1900).

<sup>2</sup> 0.15 ccm  $n/_{10}$  NaOH ( $= 0.6 \times 10^{-3}$  g NaOH) auf 200 ccm der  $1/_{1000}$  normalen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

<sup>3</sup> Es ist an dieser Stelle noch besonders hervorzuheben, daß das verwendete Ferrocyankalium durch mehrfaches Umkristallisieren (bei gestörter Kristallisation) weitgehend gereinigt und absolut alkalifrei war.

<sup>4</sup> Bei Bestrahlung einer frischen Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit ultravioletttem Licht konnte bereits nach 5 Minuten eine sehr deutliche alkalische Reaktion beobachtet werden, während die Alkalinität dieser Lösung vor der Bestrahlung minimal war (BACHMANN). Auch eine ganz frische Lösung des weitgehend gereinigten Kaliumferrocyanids, deren Alkalinität nicht nachweisbar war, zeigte den gleichen Effekt.

<sup>5</sup> Vgl. Fußnote 2 dieser Seite.

Eisenchlorid erhaltene. Es genügt die Zugabe schon einer sehr kleinen Menge Blaus, um bereits eine intensive Grünfärbung zusammen mit dem kolloiden Eisenoxyd zu ergeben, viel weniger, als nach der Reaktionsgleichung zur Erzeugung desselben grünen Farbtönes erforderlich erscheinen sollte.<sup>1</sup> Mit anderen Worten: wenn überhaupt Berlinerblau in den grünen Lösungen gebildet ist, so muß es größtenteils in einem nicht oder wenig färbenden Zustande in der überschüssigen Ferrocyankaliumlösung zugegen sein. Daß es tatsächlich gebildet ist, dafür spricht, daß man es mit Kochsalzlösung unter gleichzeitig eintretendem Farbumschlag in Blau ausfällen kann und weiterhin, daß bei der Dialyse der grünen Flüssigkeiten mit dem Abdiffundieren des überschüssigen Blutlaugensalzes ein allmählicher Farbenübergang in Blau stattfindet. Später werden wir sehen, daß dieser Farbumschlag Grün—Blau mit einer Teilchenvergrößerung verknüpft ist.

Wahrscheinlich — das darf man schon jetzt sagen — liegt also der Farbstoff in den grünen Lösungen in feinerer Zerteilung vor und ist infolgedessen weniger wirksam, was seine Färbekraft anlangt.

Daß das kolloide Eisenoxyd, welches neben gebildetem Berlinerblau in den grünen Hydrosolen also anzunehmen ist, nicht für sich ausfällt, beruht darauf, daß es in der Schutzwirkung des Blaus steht. Nur zusammen mit dem Ferrocyanidfarbstoff fällt es aus der Lösung, zusammen mit ihm läßt es sich auch wieder zum Sol zerteilen. Darin verhält es sich also genau so wie das Gold im CASSIUSschen Purpur, welches in der Schutzwirkung der Zinnsäure steht.

## II.

Dieses Kapitel wird sich mit dem Zerteilungsgrad des Berlinerblaus in seinen verschiedenen Hydrosolen beschäftigen. Aufschluß über die mehr oder weniger große Feinheit der Farbstoffteilchen werden uns die Methoden der Ultramikroskopie und Ultrafiltration geben. Vorauszuschieken ist eine ultramikroskopische Prüfung der Versuchslösungen. Die Ausgangsmaterialien für die sorgfältigst hergestellten Flüssigkeiten waren ein von MERCK bezogenes sublimiertes Eisenchlorid von großer Reinheit und ein KAHLBAUMSches Präparat des Kaliumferrocyanids, welches indessen

---

<sup>1</sup> Hierbei wurden selbstverständlich vergleichbare Konzentrationsverhältnisse zugrundegelegt.



noch durch wiederholte gestörte Umkristallisation weitgehend gereinigt und als feines Kristallmehl erhalten wurde.

### Ultramikroskopie der Versuchslösungen.

Die Eisenchloridlösung. Die Ultramikroskopie der stark verdünnten Eisenchloridlösungen läßt deren heterogene Beschaffenheit erkennen, die auch nach den Produkten der Hydrolyse zu erwarten war. Das Koagulationsphänomen wie auch der Rückgang der Hydrolyse können ultramikroskopisch studiert werden.

1. Die Eisenchloridlösung zeigt bei starker Verdünnung<sup>1</sup> im Spaltultramikroskop nur einen blaßbläulichen Tyndallkegel, der sich nicht mehr in Einzelteilchen auflösen läßt. Der Lichtkegel strahlt jedoch linear polarisiertes Licht aus und beweist damit das Vorhandensein feinsten Diskontinuitäten. Auch D. VORLÄNDER<sup>2</sup> vermochte in verdünnten Eisenchloridlösungen Einzelteilchen nicht zu entdecken.

2. Ein ganz anderes Bild bekommt man bei Beobachtung der gleichen Lösung im Immersionsultramikroskop<sup>3</sup> bei bester Sonnenbeleuchtung, also bei Anwendung viel vollkommenerer Mittel. Das Gesichtsfeld ist erfüllt von einem flimmernden Gewimmel sehr lichtschwacher, allerfeinster Teilchen. Es sind die Submikronen des durch Hydrolyse gebildeten kolloiden Eisenoxys.

3. Auf Zusatz von etwa dem 3—4fachen Volumen 10% iger Kochsalzlösung koagulieren die Teilchen: die Zahl der Submikronen wird wesentlich geringer und diese selbst sind nunmehr sehr viel heller und deutlicher geworden.

4. Der Rückgang der Hydrolyse durch Salzsäurezusatz läßt sich gleichfalls ultramikroskopisch sehr schön verfolgen: wenige Tropfen verdünnter Salzsäure<sup>4</sup> zu der ursprünglichen oder der mit Kochsalz koagulierten Flüssigkeit bringen die Submikronen zum gänzlichen Verschwinden. Nicht einmal mehr die Andeutung eines Lichtkegels kann selbst im Immersionsultramikroskop bei bester Sonnenbeleuchtung bemerkt werden. Es ist eben das kristalloide, optisch homogene Eisenchlorid zurückgebildet worden.

Alle die vorstehenden Versuche wurden bei gleichem Erfolge wiederholt mit einem optisch fast leeren Verdünnungswasser, welches

<sup>1</sup> Normalität:  $\frac{1}{2000}$ .

<sup>2</sup> B. B. 46 (1913), 189/190.

<sup>3</sup> Über das Immersionsultramikroskop vgl. R. ZSIGMONDY, *Physik. Zeitschr.* 14 (1913), 975—979; R. ZSIGMONDY u. W. BACHMANN, *Kolloid. Zeitschr.* 14 (1914), 281—295.

<sup>4</sup> Spez. Gew. 1.04.

durch zweijähriges ruhiges Stehen in Gefäßen aus Köln-Ehrenfelder Glas für besondere ultramikroskopische Untersuchungen im Institut für anorganische Chemie vorrätig gehalten wird.

Die Ferrocyankaliumlösung erweist sich kurz nach dem Einfüllen in die Küvette des Ultramikroskops fast optisch leer. Später findet eine Lichtreaktion statt, welche mit dem Auftreten zahlloser Teilchen in den bestrahlten Flüssigkeitspartien verbunden ist. Die Lichtreaktion wird durch Salzsäurezusatz begünstigt.<sup>1</sup>

Die  $1/2000$  normale Lösung des gelben Blutlaugensalzes ist fast ganz farblos und läßt im Immersionsultramikroskop wenige hellere Partikelchen (optische Verunreinigungen), außerdem einen sehr schwachen, blaßbläulichen, unauflösbaren Tyndallkegel erkennen. Nach längerer Durchstrahlung — Sonne! — wird der Kegel deutlicher. Bläuliche diffuse Flüssigkeitspartien durchheilen das Gesichtsfeld hin und wieder. Submikronen treten stellenweise in bedeutender Zahl auf; sie sind deutlich und mittelhell.

Auf Salzsäurezusatz (1.04 spez. Gew.) tritt eine erhebliche Zunahme der Teilchenzahl ein, wohl eine Folge der Zersetzung des Ferrocyanwasserstoffs durch das Licht (in Gegenwart von Chlorwasserstoff).

#### Die Berlinerblaulösungen.

Bei Herstellung der einzelnen Lösungen wurde stets so verfahren, daß man die Menge des Ferrichlorids konstant hielt und nur die Menge des Ferrocyankaliums bis zum 30 fachen Überschuß variierte. Die Konzentrationsverhältnisse sowie die kurze Bezeichnung der einzelnen Lösungen geben die Tabellen.

Tabelle 1.

Konzentrationsverhältnisse der Versuchslösungen.

Substanz	Bezeichnung der Lösung	Verdünnungsgrad	Gramm in 100 ccm	Normalität
FeCl <sub>3</sub>	A Stammlösung	0	16.34 <sup>2</sup>	ca. 3
	B 1. Verdünnung	30	0.545	0.1
FeCl <sub>3</sub>	C 2. Verdünnung	$6 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$1/2000$
	I Stammlösung	0	10.573	ca. 1
K <sub>4</sub> [FeCy <sub>6</sub> ]	II 1. Verdünnung	10	1.0573	0.1

<sup>1</sup> Vgl. auch D. VORLÄNDER, *B. B.* 46 (1913), 189/190.

<sup>2</sup> Gehalt in Gewichtsprozenten 14.42 bei einem spez. Gew. von 1.132/23°.



Von zwei ungefähr gleichgroßen Bechergläsern aus Jenaer Glas (300 ccm Inhalt) wurde in das eine (a) immer 1 ccm der Eisenchloridlösung B mit 199 ccm Wasser (2. Verdünnung C), in das andere (b) das jeweils abgemessene Volum Ferrocyaniumlösung II (1. Verdünnung) gegeben; darauf vermischte man beides, indem die Lösung a mit einem Zuge in b eingegossen wurde. Die so resultierenden Berlinerblaulösungen werden im folgenden nach den Volumverhältnissen der in ihnen enthaltenen 0.1 normalen Lösungen der Reaktionskomponenten kurz in dieser Weise bezeichnet:

Tabelle 2.

Eisenchloridlösung B (0.1 normal) ccm	Ferrocyanium- lösung II (0.1 normal) ccm	Bezeichnung der Berlinerblaulösung
1	1	B. Bl. 1
1	2	B. Bl. 2
1	10	B. Bl. 10
1	30	B. Bl. 30
usw.	usw.	usw.

#### Ultrafiltration und Ultramikroskopie der Berlinerblaulösungen.

Um nicht immer zurückgreifen zu müssen, sollen die Ergebnisse der Ultrafiltration und Ultramikroskopie an jedem einzelnen Hydrosol unmittelbar hintereinander besprochen werden, um so mehr, als beide Aufschluß über die Feinheit der Zerteilung des Farbstoffes in einem Hydrosol geben, sich also gewissermaßen gegenseitig bestätigen. Als wesentliches Resultat können wir dieses vorausnehmen, daß von dem zerteilten Berlinerblau bei wachsendem Gehalt an Ferrocyanium eine immer geringere Menge auf dem Ultrafilter zurückgehalten wird (erster Beweis für die zunehmende Feinheit der Teilchen der Hydrosole). Damit steht in Übereinstimmung das Ergebnis der ultramikroskopischen Prüfung: mit wachsendem Gehalt an Ferrocyanium werden die Teilchen schnell feiner und feiner, bis die Auflösung des Tyndallkegels im Ultramikroskop selbst unter günstigsten Bedingungen nicht mehr gelingt (zweiter Beweis für die zunehmende Feinheit der Teilchen der Hydrosole). Bei Elektrolytzusatz (Kochsalzlösung) treten in den vorher fast optisch leeren (grünen) Flüssigkeiten massenhaft Submikronen auf, ein Beweis für den Zusammentritt der amikroskopischen Teilchen zu größeren ultramikroskopischen Komplexen (Koagulation). Dieser Vorgang ist

mit einem Farbumschlag der grünen Hydrosole in Blau verknüpft. Es verdient diese Tatsache besondere Erwähnung, weil sie den Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße bei den Berlinerblaulösungen beweist, und weiterhin zusammen mit der Wirkung von  $K_4FeCy_6$ , daß auch in den grünen Flüssigkeiten tatsächlich schon Berlinerblau in feiner Verteilung vorliegt.

Die durch Kochsalzzugabe gebläuten Hydrosole geben ein farbloses Ultrafiltrat, wie zu erwarten, und einen tiefblauen Filterrückstand. Bei längerem einfachen Stehenlassen der koagulierten Flüssigkeiten setzt sich in allen Fällen ein tiefblauer Niederschlag zu Boden, der sich in reinem Wasser zu einer sattblauen Flüssigkeit auflöst. Die Fällung mit Alkohol ergibt einen Niederschlag gleicher Farbe und gleichen Verhaltens.

Durch Behandlung mit Ferrocyankalium gelingt es, die Berlinerblaugele wieder zu Hydrosolen von solch' feinem Zerteilungsgrad zu peptisieren, daß sie das Ultrafilter abermals ohne Rückstand zu passieren vermögen. Das Ferrocyankalium ist also ein vorzügliches Peptisationsmittel für das Berlinerblau.

Bei der Dialyse der grünen Flüssigkeiten tritt mit dem Abdiffundieren des Ferrocyankaliums allmählich Farbenübergang in Blau ein.

Die Ultrafiltration wurde ausschließlich in einem von R. ZSIGMONDY<sup>1</sup> angegebenen Apparat vorgenommen, der mit einem Kollodiumhäutchen als filtrierender Schicht beschickt war. Der Apparat stellt eine Art Nutsche dar und ist zum Absaugen vor der Wasserstrahlpumpe eingerichtet.

1. B. Bl. 1 (also Äquivalentverhältnis Eisenchlorid: Ferrocyankalium wie 1:1). Die Flüssigkeit zeigt eine sattblaue Färbung. Bei der Ultrafiltration erhält man ein farbloses Filtrat; der zerteilte Farbstoff wird also vollkommen zurückgehalten, ein Beweis für die geringere Feinheit der Teilchen. Der Filterrückstand ist tiefblau.

Im Ultramikroskop zeigt das 100 fach verdünnte Hydrosol 1.51 bis 1.55 Teilchen in einem Raum von  $124 \mu^3$ . Die Teilchen sind rötlich-violett gefärbt. (Immersionultramikroskop. Sonnenbeleuchtung.)

2. B. Bl. 2 (1 Äquivalent Eisenchlorid auf 2 Äquivalente Ferrocyankalium). Die Flüssigkeit erscheint um eine Nuance heller als das vorhergehende Präparat. Das Ultrafiltrat ist blaßgrün gefärbt;

<sup>1</sup> R. ZSIGMONDY, *Z. angew. Chem.* **26** (1913), 447.



der zerteilte Farbstoff wird demnach nicht mehr vollkommen zurückgehalten; die Zerteilung ist bereits eine feinere als im vorbeschriebenen Hydrosol. Der Filtrerrückstand ist tiefblau gefärbt wie im vorbenannten Falle. Der Tyndallkegel zeigt sich nur schwach bei direkter (makroskopischer) Beobachtung. Im Immersionsultramikroskop läßt sich bei bester Sonnenbeleuchtung nur die Andeutung von Einzelteilchen in Gestalt einer feinen Flimmerbewegung innerhalb des blaßblauen Lichtkegels an der Stelle seiner maximalen Helligkeit (engste Einschnürung) erkennen. Bei weiterer Verdünnung des Präparates wird der Lichtkegel zunehmend blässer und blässer, ohne daß seine optische Auflösung gelingt.

Mit dem 3—4 fachen Volumen 10% iger Kochsalzlösung bekommt man sofortige Koagulation des Hydrosols; es treten massenhaft Teilchen auf, die wie vorher rötlich-violett gefärbt sind. Im weiteren Verlaufe nehmen sie an Zahl ab und werden immer leuchtender (fortschreitende Teilchenvereinigung).

Die optische Unauflösbarkeit des unveränderten B. Bl. 2 veranlaßte dazu, einige weitere, hinsichtlich ihres Ferrocyanalkiumgehaltes zwischen den Präparaten 1 und 2 liegende Hydrosole ultramikroskopisch zu untersuchen.

An den Präparaten 1.25<sup>1</sup>, 1.5 und 1.75 wurde dann auch direkt ultramikroskopisch die zunehmende Feinheit der Einzelteilchen mit steigender Konzentration des überschüssigen Kaliumferrocyanids festgestellt.

3. B. Bl. 1.25. Es sind zahllose bläulich gefärbte, ein wenig rotstichige, aber äußerst lichtschwache Teilchen in der Flüssigkeit wahrnehmbar, deren Auszählung auch bei weitgehender Verdünnung erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

4. B. Bl. 1.5. Ähnliches Bild wie vorher. Die Teilchen erscheinen noch lichtschwächer.

5. B. Bl. 1.75. Der Lichtkegel (linear polarisiert!) ist bei der Verdünnung des Präparates kaum noch auflösbar. Zugabe des 3—4 fachen Volums 10% iger Kochsalzlösung bedingt bei den Hydrosolen 1.25, 1.5 und 1.75 ultramikroskopisch die gleichen Erscheinungen wie bei B. Bl. 2.

Bei höherem Überschuß an gelbem Blutlaugensalz (Hydrosole 10—30) werden die Flüssigkeiten ultramikroskopisch mehr und mehr homogen, der Lichtkegel ist schließlich sehr blaß geworden

<sup>1</sup> 1 Äquivalent Eisenchlorid auf 1.25, 1.5 oder 1.75 Äquivalente Ferrocyanalkium.

und linear polarisiert (wie vorher), ein Beweis für die außerordentliche Feinheit der Zerteilungen.

6. B. Bl. 10. Die Flüssigkeit ist wesentlich heller gefärbt als B. Bl. 1. Die Teilchen des Hydrosols gehen fast vollständig durch das Ultrafilter; der äußerst geringe Filterrückstand erscheint tiefblau (wie vorher), das Ultrafiltrat hellblau mit grünlichem Stich. Das Hydrosol ist unter den günstigsten Bedingungen im Immersionsultramikroskop nicht mehr differenzierbar. Der Lichtkegel hat eine blaßblaue Färbung und ist linear polarisiert, ein Beweis für die Feinheit der Teilchen.

Zusatz des 3—4 fachen Volumens 10% iger Kochsalzlösung ruft ultramikroskopisch genau die gleichen Erscheinungen, wie am Hydrosol B. Bl. 2 beschrieben, hervor: Auftreten zahlreicher rötlich-violett gefärbter Submikronen.

7. B. Bl. 20. Blaugrüne Flüssigkeit. Sonst kein wesentlicher Unterschied gegen B. Bl. 10.

8. B. Bl. 30. Lichtgrüne Flüssigkeit. Die Lösung passiert unverändert in gleicher Färbung das Ultrafilter, auf welchem ein Rückstand nicht verbleibt. Ultramikroskopisch bietet das Hydrosol nichts wesentlich Neues gegen die Präparate B. Bl. 20 und 10.

#### **Verhalten der das Ultrafilter passierenden grünen Hydrosole nach Zusatz von Kochsalzlösung.**

Farbenumschlag und Tyndalleffekt. Eine Veränderung, welche Kochsalzzugabe bewirkt, ist bereits bei der ultramikroskopischen Untersuchung der Berlinerblauhydrosole erwähnt worden: die Flüssigkeiten koagulieren sämtlich unter Auftreten zahlreicher rötlich-violett gefärbter Submikronen. Äußerlich ist dieser Vorgang von einem Farbenumschlag der grünen Flüssigkeiten in Blau begleitet. Diese Tatsache verdient als besonders wichtig hervorgehoben zu werden; denn sie läßt klar den Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße bei dem Berlinerblauhydrosol erkennen. Sie beweist, daß das Berlinerblau in den grünen Flüssigkeiten in einem äußerst fein zerteilten, nicht mehr entsprechend seiner Quantität färbenden Zustande vorliegen muß. Mit dieser Feinheit der Teilchen steht auch, wie wir gesehen haben, die Tatsache in vollkommenem Einklang, daß die grünen Flüssigkeiten ein Ultrafilter glatt, ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, zu passieren vermögen.

An Hydrosolen, die sich bezüglich ihres Ferrocyaniumgehaltes



zwischen B. Bl. 2 und 10 einordnen und einen eigentlichen Farbumschlag nicht mehr so deutlich erkennen lassen, kann man makroskopisch mit Hilfe des Tyndallkegels die Elektrolytwirkung (Teilchenvergrößerung) wahrnehmen. Allgemein beobachtet man nach Kochsalzzugabe ein Deutlicherwerden des in die Flüssigkeit eingetretenen Lichtbündels. Solche koagulierten Flüssigkeiten setzen mit der Zeit einen in allen Fällen tiefblauen Niederschlag zu Boden, der sich in reinem Wasser zu einer sattblauen Flüssigkeit lösen läßt. Eine solche Flüssigkeit zeigt im Ultramikroskop zahllose rötlich-violett gefärbte Submikronen. Der durch Alkoholfällung aus den grünen Flüssigkeiten erhaltene Niederschlag ist oft hellblau; er enthält dann Ferrocyankalium als feines Pulver beigemischt und zerteilt sich in reinem Wasser infolge dieses Gehaltes natürlich zu einer grünen Flüssigkeit (vergleiche den Abschnitt über Peptisation des Berlinerblaus mit Ferrocyankalium). Mit einer zur Fällung eben gerade ausreichenden Menge Alkohol erhält man dagegen einen tiefblauen Niederschlag, der sich in reinem Wasser zu einer sattblauen Flüssigkeit löst.

Ultrafiltration nach Kochsalzzugabe. Bei allen das Ultrafilter unter gewöhnlichen Umständen unverändert passierenden Flüssigkeiten hat hinreichende Kochsalzzugabe natürlich auch den Erfolg, daß der nunmehr in weniger feiner Zerteilung vorliegende Farbstoff glatt auf dem Filter zurückgehalten wird. Das stand ja zu erwarten. Die Filterrückstände zeigen übereinstimmend eine tiefblaue Färbung.

#### **Veränderung der optisch unauflösbaren Hydrosole im Licht.**

Läßt man grüne, blaugüne oder hellblaue Flüssigkeiten einige Stunden dem Licht ausgesetzt stehen, so beobachtet man ein sehr deutliches Nachdunkeln der Flüssigkeiten. Ultramikroskopisch gibt sich diese Erscheinung nach geraumer Zeit durch das Auftreten von sehr feinen rötlich-violett gefärbten Teilchen in ungeheurer Menge zu erkennen.

B. Bl. 2, in welchem sich sogleich nach Darstellung nur ein Schimmer von Einzelteilchen innerhalb eines blaßblauen Lichtkegels bemerken ließ, ohne daß die optische Auflösung desselben gelang, war schon nach 24 stündigem Stehen am Licht ultramikroskopisch differenzierbar. Ein zu gleicher Zeit bereitetes Hydrosol derselben Zusammensetzung (2) wurde fast ein halbes Jahr in absoluter Dunkelheit aufbewahrt: es hatte sich nicht verändert und zeigte das ultramikroskopische Bild eines frischen Präparates. In beiden Fällen wurde bei günstigem Sonnenschein beobachtet.

### Peptisation des Berlinerblaus mit Ferrocyankalium.

Wie schon hervorgehoben, erweist sich das Ferrocyankalium als ein vorzügliches Peptisationsmittel für das Berlinerblau. Es ist von großer Bedeutung, daß die Ultrafilterrückstände (z. B. unserer durch Kochsalzzusatz gefällten, vordem blaugrünen und lichtgrünen Flüssigkeiten), welche ja nichts anderes als Gele sind, sich durch Ferrocyankaliumlösung auf dem Filter so weitgehend peptisieren (wiederzerteilen) lassen, daß wir neuerdings intensiv blaugrün bis lichtgrün gefärbte Ultrafiltrate erhalten. Das frischgefällte (noch feuchte) „unlösliche“ Berlinerblau, welches ja bei Überschuß z. B. von Ferrichlorid über Ferrocyankalium, bzw. bei Überschuß von Ferrochlorid über Ferrieyankalium gebildet wird<sup>1</sup>, kann durch Blutlaugensalzlösung sofort zu einem Hydrosol peptisiert werden, das je nach Menge des angewandten Peptisationsmittels blaue bis grüne Farbtöne aufzuweisen vermag. Das „unlösliche“ Blau zeigt also ein ganz analoges Verhalten wie die Ultrafilterrückstände. Die Wirkung des gelben Blutlaugensalzes als Peptisationsmittel ist vollkommen analog der peptisierenden Wirkung anderer Stoffe auf gewisse Gele; erinnert sei z. B. an die Zinnsäurepeptisation durch Alkali. Hier wie dort zeigt sich bei wachsendem Gehalt an Peptisationsmittel eine zunehmende Feinheit der Teilchen, während die Flüssigkeit immer kristalloidähnlicher wird und schließlich ein Ultrafilter ohne Rückstand zu passieren vermag.

Eine der Peptisation gewissermaßen entgegengesetzte Wirkung erzielt man durch Dialyse der (überschüssiges Ferrocyankalium enthaltenden) grünen Flüssigkeiten. Im Verlaufe der Dialyse tritt hier mit dem Abdiffundieren des Kaliumferrocyanids allmählich Farbenübergang in Blau ein. Derselbe ist, wie wir gesehen haben, mit einer Teilchenvergrößerung eng verknüpft. Das Außenwasser zeigt eine schwachgrünliche Färbung.

### Überführungsversuch.

Die Teilchen der Hydrosole, welche überschüssiges Ferrocyankalium enthalten, sind negativ geladen; im elektrischen Potentialgefälle wandert die Solschicht nach der Anode. Wir dürfen daher annehmen, daß die Teilchen durch Anionen, vermutlich durch  $\text{FeCy}_6'''$ -Ionen aufgeladen sind.<sup>2</sup>

Es gelang nun auch sehr feine Suspensionen bei Überschuß

<sup>1</sup> MEYER-JACOBSON, I, 2 (1913), 1279.

<sup>2</sup> Vgl. R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig (1912), 205.



des Ferrichlorids zu erhalten. Dieselben zeigten Eigenschaften folgender Art: nach längerem Stehenlassen setzten sie spontan ab; der Niederschlag zerteilte sich aber beim einfachen Umschütteln immer wieder zu einer fast vollkommen klaren Flüssigkeit. Im Potentialgefälle waren die konzentrierteren Flüssigkeiten empfindlicher und setzten schneller ab als die weniger konzentrierten.

Die Teilchen der Flüssigkeiten, welche überschüssiges Ferrichlorid enthalten, sind positiv geladen; die Solschicht wandert nach der Kathode. Also dürfen wir vermuten, daß die Teilchen durch Kationen, z. B. durch  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen aufgeladen sind.

Aus diesen Versuchen erkennt man, daß das sogenannte unlösliche Berlinerblau, welches ja bei Gegenwart überschüssigen Ferrisalzes entsteht, ebenfalls zu einer Art Solbildung befähigt ist, und zwar ist der Ladungssinn dieser gröberen „Hydrosole“ entgegengesetzt demjenigen des „löslichen“ Blaus, nämlich positiv.

In diesem elektrolytisch amphoteren Verhalten bietet das Berlinerblau eine vollkommene Analogie zu den LOTTERMOSERSCHEN<sup>1</sup> Silberhalogenidsolen, die ebenfalls je nach Herstellung positiv oder negativ geladene Ultramikronen aufweisen.

### III.

#### Analytisch-chemischer Teil.

Wie bereits erwähnt, könnte man bei der leichten Substituierbarkeit der Kaliumatome des Blutlaugensalzes gegen Metalle oder gegen positive Komplexe versucht sein, in den grünen Lösungen eine besondere chemische Verbindung zu vermuten, welche grün gefärbt ist. Ein solcher Körper hat sich nicht nachweisen lassen; jeder Versuch, eine derartige grüne Verbindung abzuscheiden, war ohne Erfolg. Neutralsalze, Alkohol, Salzsäure, Ferrocyankalium (in gesättigter Lösung) geben stets eine tiefblaue Fällung. Die Analyse der mit Kochsalzlösung aus der grünen Flüssigkeit ausgefällten tiefblauen Substanz deutet vielmehr auf ein Gemisch<sup>2</sup> bestehend aus ca.:

12 Mol	$\text{NaFe}[\text{FeCy}_6]$	} lösliches B. Blau
1 „	$\text{KFe}[\text{FeCy}_6]$	
1 „	$\text{Fe}_4[\text{FeCy}_6]_3$	} unlösliches B. Blau
3 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
109 „	Wasser.	

<sup>1</sup> A. LOTTERMOSER und E. v. MEYER, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 56 (1897), 247; A. LOTTERMOSER, ebenda [2] 57 (1898), 484—487; 68 (1903), 341; 72 (1905), 39—56.

<sup>2</sup> Vgl. Seite 93.

Die analytische Untersuchung ist, wie folgt, durchgeführt worden:

Zur Gewinnung des Versuchsmaterials vermischte man 900 ccm 0.1 n-Kaliumferrocyanid schnell mit 30 ccm 0.1 n-Ferri-chlorid. Wurde ein kleines Volum der erhaltenen Flüssigkeit auf den in dieser Arbeit bevorzugten Verdünnungsgrad<sup>1</sup> gebracht, so bekam man eine lichtgrüne Flüssigkeit mit leichtem Blaustich, welche im übrigen ganz dem aus dem vorigen Teil genügend bekannten Hydrosol 30 glich. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit 10% iger Kochsalzlösung als tiefblauer Niederschlag gefällt, dekan-tiert, in reinem Wasser gelöst, neuerdings mit Kochsalz gefällt, abermals dekantiert, in reinem Wasser gelöst usf. 5—6 mal, sodann auf dem Ultrafilter weiterhin mit reinem Wasser so lange aus-gewaschen, bis eine Probe mit  $\text{FeCl}_2$ <sup>2</sup> oder  $\text{FeCl}_3$  keine Berlinerblau-reaktion mehr gab und auch die  $\text{Cl}'$ -Reaktion ausblieb. Man durfte nunmehr annehmen, daß das überschüssige Ferrocyankalium sowie das Kochsalz praktisch entfernt war. Hierauf saugte man auf dem Ultrafilter ab, ließ den Filterinhalt lufttrocken werden und verschloß die Substanz darauf in einem Wägegglas mit gut eingeschliffenem Deckel.

Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserbestimmung geschah elementaranalytisch, durch Verbrennen der mit Bleichromat im Schiffchen vermischten Substanz im Rohr vor Kupferoxyd.

Zur Bestimmung des Eisens und Alkalis wurde das Kom-plexsalz durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört und das Eisen in der Lösung der Sulfate als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ermittelt.

Für die Alkalibestimmung verwandelte man die Sulfate in Chloride in bekannter Weise durch Umsatz mit Bariumchlorid. So ergab sich die Summe der Chloride; das Kalium bestimmte man als platinchlorwasserstoffsäures Salz, das Natrium aus der Differenz.<sup>3</sup>

0.1981 g angewandte Substanz gaben	0.1162 g $\text{CO}_2$	= 16.00% C
	0.0603 g $\text{H}_2\text{O}$	= 30.44% $\text{H}_2\text{O}$
0.1498 „ „ „ „	0.0876 g $\text{CO}_2$	= 15.95% C
0.1446 „ „ „ „	23.08 ccm N	= 18.33% N
	bei 16° und 748 mm	
0.1468 „ „ „ „	23.50 ccm N	= 18.44% N
	bei 16° und 749 mm	
0.2660 „ „ „ „	0.1167 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 30.69% Fe
0.2152 „ „ „ „	0.0940 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 30.56% Fe
0.2152 „ „ „ „	0.0236 g NaCl + KCl	
	0.0022 g KCl	= 0.54% K
	0.0214 g NaCl	= 3.92% Na
0.2660 „ „ „ „	0.0300 g NaCl + KCl	
	0.0032 g KCl	= 0.63% K
	0.0268 g NaCl	= 3.97% Na

<sup>1</sup> Vgl. Seite 8/9.

<sup>2</sup> VORLÄNDER, B. B. 46 (1913), 185.

<sup>3</sup> Berechnet aus dem gefundenen  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , wobei Pt = 197.2.



Gefunden.			
(Zusammenstellung)			(Mittel)
C	16.00	15.95 %	15.97 %
N	18.33	18.44	18.38
Fe	30.69	30.56	30.62
H <sub>2</sub> O	30.44	30.63	30.53
Na	3.97	3.92	3.94
K	0.63	0.54	0.58

Atomverhältnis.						
C	N	Fe	H	O	Na	K
18.0	17.75	7.4	45.8	22.9	2.32	0.2

Die Analyse stimmt auf ein Gemisch von

2.32 Mol	NaFe[FeCy <sub>6</sub> ]	oder ca. 12 Mol	} lösliches B. Blau
0.2 „	KFe[FeCy <sub>6</sub> ]	„ „ 1 „	
0.16 „	Fe <sub>4</sub> [FeCy <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	„ „ 0.8 „	unlösliches B. Blau
0.62 „	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„ „ 3.2 „	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
21.0 „	Wasser	„ „ 109 „	Wasser.

Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen einer Reihe von Untersuchungen, welche ERICH MÜLLER<sup>1</sup> und seine Schüler durchführten. Sie fanden auf einem indirekten Wege, nämlich durch Titration der über den Niederschlägen von Berlinerblau stehenden Flüssigkeiten mittelst Permanganatlösung, daß aus Reaktionsgemischen zwischen Eisenoxydsalzen und einem Überschuß von Ferrocyankalium nicht einheitliche Körper, sondern Gemische von solchen resultierten und zwar Gemische, deren Zusammensetzung sich abhängig zeigte von der Menge des überschüssigen Kaliumferrocyanids.

### Zusammenfassung.

1. Zur Erklärung der blaugrünen bis lichtgrünen Färbung von Berlinerblauhydrosolen, die einen Überschuß an Ferrocyankalium enthalten, ist es nicht erforderlich, eine besondere Verbindung, ein chemisches Individuum, als färbendes Prinzip anzunehmen. Alle Versuche, aus den grünen Flüssigkeiten auch einen grün gefärbten, chemisch einheitlichen Körper zu isolieren, waren erfolglos. Neutralsalze, Alkohol, Salzsäure geben stets dieselbe tiefblaue Fällung. Selbst Ferrocyankalium in gesättigter Lösung läßt aus den grünen Hydrosolen den gleichen tiefblauen Niederschlag ausfallen,

<sup>1</sup> E. MÜLLER, STANISCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] 79 (1909), 81; 80 (1909), 153. E. MÜLLER, TREADWELL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 80 (1909), 170. E. MÜLLER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 84 (1911), 353.

den man in allen anderen Fällen stets beobachtet. Die Existenz einer nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Ferrocyankalium beständigen grünen Verbindung wird durch diesen Versuch höchst unwahrscheinlich gemacht. Die Analyse des mit Kochsalzlösung aus den grünen Flüssigkeiten ausgefällten tiefblauen Niederschlages deutet, wie erwähnt, auf ein Gemisch aus „löslichem“, „unlöslichem“ Berlinerblau und Eisenoxyd.

2. Es konnte gezeigt werden, daß die grünen Farbtöne durch das Zusammenwirken zweier Faktoren bedingt sind, nämlich durch die feine Zerteilung des Ferrocyanidfarbstoffes in den genannten Flüssigkeiten und durch eine Mischfarbwirkung aus wenig gelbem kolloiden Eisenoxyd und Berlinerblau. Das Eisenoxyd steht in der Schutzwirkung des gleichzeitig gebildeten Berlinerblaus und vermag daher nicht für sich allein auszufallen. Seine Verteilung ist so fein und der Schutz des Ferrocyanidfarbstoffes so wirksam, daß dasselbe bei der Peptisation mittels Ferrocyankalium zusammen mit dem Farbstoff erneut das Ultrafilter zu passieren imstande ist.

Die vergleichsweise weniger intensive gelbe Färbung des kolloiden Eisenoxyds<sup>1</sup> kommt neben dem an sich stark färbenden Berlinerblau deshalb zur Geltung und ergibt mit ihm zusammen ein reines Grün, weil der Ferrocyanidfarbstoff in den grünen Hydrosolen bei hochgradiger Zerteilung sich in einem weniger färbenden Zustande vorfindet, als seiner tatsächlich vorhandenen Menge entsprechen würde.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit empfing ich von Herrn Professor ZSIGMONDY, dem ich mich hierfür sowie für seinen unschätzbaren Rat bei Durchführung der Untersuchung zu stetem Danke verpflichtet fühle.

<sup>1</sup> Es ist ja, wie hervorging, in geringerer Menge vorhanden.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität,  
im Juni 1916.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1917.



## Über Vielstoffsysteme.

Von W. EITEL.

Mit 36 Figuren im Text.

Die fortschreitenden Kenntnisse, welche uns durch die zahlreichen Untersuchungen auf dem Gebiete der heterogenen Gleichgewichte in den letzten Jahrzehnten vermittelt wurden, lassen uns allmählich dem Ziele der experimentellen Petrographie, welches wir in der möglichst quantitativen Beherrschung der Gleichgewichte in magmatischen Systemen suchen, merklich näherrücken. Die Erforschung der binären und ternären Systeme von Silikaten und anderen petrographisch wichtigen Stoffen hat jedenfalls schon beachtenswerte Fortschritte gemacht, wobei die theoretischen Arbeiten von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, F. H. SCHREINEMAKERS und anderen Forschern bahnbrechende Bedeutung erlangten. Wir beginnen bereits die Vierstoffsysteme in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen, so daß eine theoretische Bearbeitung dieser im Anschluß an die früheren Erörterungen von SCHREINEMAKERS und Frl. DE BAAT bzw. von N. PARRAVANO und G. SIROVICH, wie eine solche neuerdings von H. E. BOEKE<sup>1</sup> gegeben wurde, lebhaft zu begrüßen ist. Es gelingt in der Tat, für Vierstoffsysteme fast ebenso einfache Beziehungen bei der graphischen Darstellung des Kristallisationsverlaufes abzuleiten wie bei den Dreistoffsystemen; die einzige praktische Schwierigkeit ist diejenige der räumlichen Vorstellung der Kristallisationsräume, der Grenzflächen, -ebenen und -kurven. Bei den Vierstoffsystemen ist diese jedoch unschwer durch eine geeignete Projektionsmethode zu umgehen.

Wenn wir auch noch wenig Positives von höheren Systemen wissen, welche wir doch in den magmatischen und intern zirkulierenden Lösungen der Erdkruste annehmen müssen, so sind wir doch schon des öfteren mit Erscheinungen von Vielstoffsystemen mit mehr als vier Komponenten zusammengetroffen, welche wir ohne eine theoretische Vorbereitung nicht zu verstehen vermögen. Gerade für petrographische Zwecke ist daher eine theoretisch allgemeine Betrachtung der Vielstoffsysteme auch lange vor einer experimentellen

<sup>1</sup> Z. anorg. u. allgem. Ch. 98 (1916), 203—222.

Nachforschung deshalb von Wert, weil sie uns dazu erst den Schlüssel an die Hand gibt.

Wollen wir ein Vielstoffsystem, d. h. ein System aus fünf und mehr Komponenten phasentheoretisch erforschen, so ist von vornherein klar, daß eine Darstellung eines solchen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume nicht mehr möglich ist. Es liegt nun außerordentlich nahe, die Abstraktionen der mehrdimensionalen Geometrie linearer Räume auf die vorliegenden Probleme anzuwenden. Auf diesem Gebiete besitzen wir bereits einige theoretische Arbeiten, in welchen die Mischbarkeitsgrenzen von quinären, senären, ja sogar von septenären Mischkristallen auf statistischem Wege aus den vorhandenen Analysen dargestellt wurden. Es sind dies die theoretischen Arbeiten von H. E. BOEKE<sup>1</sup> über die chemische Zusammensetzung der Turmaline und vom Verf.<sup>2</sup> über diejenige der Minerale der Epidotgruppe. Die dort gemachten Erfahrungen geben uns die Mittel an die Hand, auch ganz allgemein die Diskussion der Vielstoffsysteme in ihrer graphischen Darstellung im mehrdimensionalen Raume zu unternehmen. Es ist naturgemäß bei solchen schwierigen Problemen, wie Systeme mit mehr als vier Komponenten darstellen, die Gefahr nicht gering, sich in Allgemeinheiten zu verlieren, nimmt doch die Mannigfaltigkeit der möglichen Erscheinungen beim Übergang vom Zweistoffsystem zum Dreistoffsystem und erst recht bei den quaternären Systemen außerordentlich stark zu. Wir wollen daher, um unnötige Schwierigkeiten zu vermeiden, im Folgenden nur einige der wichtigsten Typen und Beispiele erörtern, durch allgemeine Ableitungen nur die prinzipiell wichtigsten unumgänglichen Begriffe erläutern und dann gleich an Hand der einfachsten mehrdimensionalen Darstellung eines Vielstoffsystems, wie wir sie beim Fünfstoffsystem erkennen, die Nutzenwendungen machen.

### § 1. Das mehrdimensionale regelmäßige Polytop in der graphischen Darstellung der Vielstoffsysteme.

Haben wir ein Mehrstoffsystem zu untersuchen, so genügt es zur Gewinnung einer Übersicht nicht, die erhaltenen Resultate in Tabellen zu ordnen; die graphische Darstellung muß vielmehr durch ihre schematische Anschaulichkeit unserer Sinnenvorstellung zu Hilfe kommen. Wir wollen also eine einzelne chemische Komponente graphisch darstellen als einen Punkt; es liegt dann natürlich am

<sup>1</sup> *Neues Jahrbuch f. Min. etc.*, 1916, II. 109—146.

<sup>2</sup> daselbst, 1917 (z. Zt. im Druck).



nächsten, die Beziehungen zweier Komponenten auf der Verbindungslinie der beiden Punkte zum Ausdruck zu bringen, welche jene darstellen. Kombinieren wir diese Linie, welche bekanntlich meist als Ausdruck für die Mischungsverhältnisse, der Konzentrationen, gewählt wird, mit vertikalen Linien durch die Endpunkte, auf denen Temperaturen, Drucke, Volumina etc. abgetragen werden, so erkennen wir die gewöhnlichen Zustandsdiagramme binärer Systeme wieder. Haben wir drei Komponenten aufeinander zu beziehen, so stellen wir ihre Mischungsverhältnisse etc. in einer Ebene dar und wählen die darstellenden Punkte der Komponenten so, daß wir ein einfaches homogenes Dreiecks-Koordinatensystem zum Ausdruck der Konzentrationen verwenden können, während Druck, Temperatur etc. auf den vertikalen Kanten eines über jener Dreiecksfläche errichteten Prismas zur Darstellung gelangen. Beim Übergang zum Vierstoffsystem müssen wir bereits bis zu den Grenzen unseres unmittelbaren Sinnenerkennens vorstoßen, wenn wir allein die Konzentrationsverhältnisse der vier Komponenten uns graphisch vorstellen wollen. Wir wählen daher ein reguläres Tetraeder für diese Darstellung, an dessen Eckpunkten die reinen Komponenten stehen; die im Innern des Tetraeders sich darstellenden Mischungsverhältnisse können durch vier Tetraeder-Koordinaten zum Ausdruck kommen, und wir müssen schon zu einer Projektionsmethode greifen, um die Lage der Punkte im dreidimensionalen Raume in der Zeichenebene deutlich zu machen. Man projiziert dann das darstellende Tetraeder zweckmäßig orthogonal auf die kristallographischen Achsenebenen desselben in Grundriß, Aufriß und Kreuzriß, oder auch auf eine der Seitenflächen.<sup>1</sup>

Gehen wir nunmehr dazu über, daß wir für ein Fünfstoffsystem die analogen Betrachtungen durchführen, so versagt unsere Sinnenvorstellung bereits bei der Aufgabe, die fünf darstellenden Punkte der reinen Komponenten auf einem ebenmäßig die Gleichwertigkeit derselben zum Ausdruck bringenden Gebilde uns klar zu machen. Die mehrdimensionale Geometrie kommt uns nun durch die einfache Überlegung zu Hilfe, daß dieses direkt freilich unvorstellbare

<sup>1</sup> Vgl. dazu die übersichtlichen Ausführungen bei H. E. BOEKE, Grundlagen der physikal.-chem. Petrographie, Berlin 1915, S. 138—143. Die von VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER seinerzeit (Sitzgs.-Ber. d. Kgl. Pr. Akad., Berlin 1897, S. 1019—1034) gewählte Darstellungsart ist der Projektion auf die Achsenebene nahe verwandt. Dasselbe gilt auch von der Methode, welche R. LOEWENHERZ (Ztschr. f. phys. Ch. 13 (1894), 459; 23 (1897), 95) angewandt hat (Projektion auf Oktaederkanten).

Gebilde einen vierdimensionalen „Raum“ umschließt, der uns durch Weiterentwicklung der bekannten Vorstellungen eines dreidimensionalen Raumes wenigstens in Projektionen verständlich gemacht werden kann. Einen mehrdimensionalen Raum, der eine größere Anzahl von untereinander gleichwertigen Punkten ebenmäßig als Eckpunkte enthalten soll, wollen wir als regelmäßiges Polytop bezeichnen und ihn nicht durch die Anzahl der ihm zukommenden Dimensionen, sondern durch die Zahl seiner Eckpunkte, seinen „Punktwert“  $N$  ausdrücken. Ein Dreieck (Tritop) ist zweidimensional, ein Tetratop (gewöhnlich nach der Anzahl seiner Seitenflächen als Tetraeder bezeichnet) hat drei Dimensionen, von einem ein Fünfstoffsystem darstellenden Pentatop sahen wir schon oben, daß es vierdimensional ist; demnach ist also das  $N$ -Stoffsystem durch ein Polytop  $T_N$  von  $N-1$  Dimensionen charakterisiert und darzustellen. Die Vorzüge der Bezeichnung nach der Komponentenzahl und dem Punktwert vor einer Definition nach der Dimensionenzahl erhellen besonders deutlich, wenn man ganz allgemein die Zahl und Art der ein  $N$ -Stoffsystem aufbauenden Systeme niedriger Ordnung untersucht. Da die  $N$ -Eckpunkte des Polytops  $T_N$  zu je zweien verbunden  $\binom{N}{2}$  Kombinationen ermöglichen, so haben wir auch  $\binom{N}{2}$  Kanten dieses Gebildes, d. h. ebensoviele binäre Systeme zu untersuchen. Entsprechend sind  $\binom{N}{3}$  ternäre Systeme (entsprechend Seitenflächen des Polytops),  $\binom{N}{4}$  quaternäre Systeme (Grenzräume des darstellenden Gebildes), allgemein  $\binom{N}{K}$   $K$ -Stoffsysteme zur Charakterisierung des  $N$ -Stoffsystemes notwendig. So ist z. B. im quaternären System  $N=4$ , d. h. wir haben 6 binäre (Tetraederkanten), und 4 ternäre Systeme (Tetraederflächen) vor der vollständigen Untersuchung des Vierstoffsystemes kennen zu lernen. Im Fünfstoffsystem benötigen wir entsprechend die Vorkenntnis von 10 binären, 10 ternären und 5 quaternären Systemen u. s. f.

## § 2. Die graphische Darstellung eines Vielstoffsystems in der Projektion der Polytope.

Im Vorhergehenden haben wir die Gleichwertigkeit der Komponenten, daher auch der Koordinatenrichtungen ausdrücklich betont, wir hatten auch aus Analogieschlüssen die Regelmäßigkeit des darstellenden Polytops fortwährend vorausgesetzt, es fragt sich, wie die zeichnerische Darstellung des gesamten Komplexes am einfachsten sich gestalten läßt. Es zeigt sich nun die zunächst vielleicht



etwas überraschende Tatsache, daß gerade die Wahl homogener Koordinaten beim Übergang zu mehrdimensionalen Gebilden außerordentlichen Schwierigkeiten begegnet. Bei weitem übersichtlicher wird aber die Darstellung, wenn man auf den Vorzug der Homogenität von vornherein verzichtet und zu einfachen rechtwinkligen Polytopen übergeht. Wir wollen uns der von H. E. BOEKE<sup>1</sup> gewählten Art der mehrdimensionalen Körper anschließen und eine

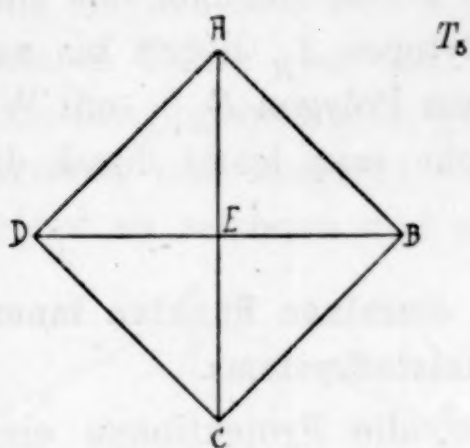


Fig. 1a.

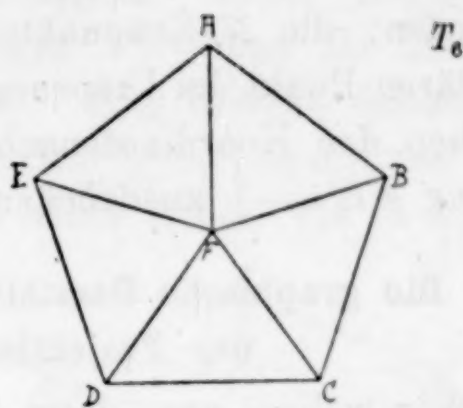


Fig. 1b.

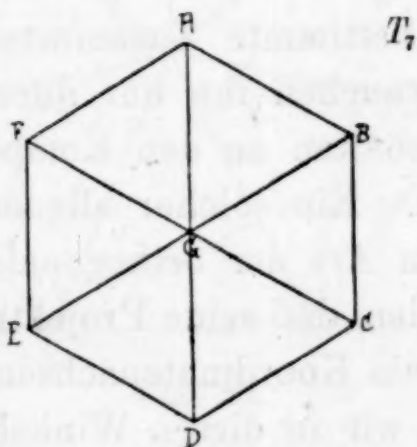


Fig. 1c.

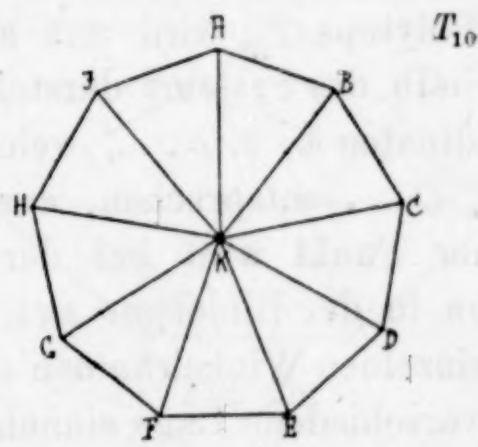


Fig. 1d.

der Komponenten auf einer zu der Zeichenebene senkrechten Koordinatenachse abtragen, so daß sich die darstellenden Punkte auf dieser in einen Punkt, den Ursprungspunkt, orthogonal projizieren. Die anderen Komponenten wollen wir endlich auf Koordinatenachsen abtragen, welche vom Ursprungspunkte in den einfachst möglichen symmetrisch verteilten Richtungen des Raumes ausstrahlen. Wir projizieren die Punkte des Polytops alsdann einfach orthogonal auf die Ebenen durch je zwei Koordinatenachsen und legen diese Projektionsebenen zusammen in die Zeichenebene, welche wir statt als solche nach einem Vorschlage von P. H. SCHOUTE<sup>2</sup> als „Bildebene“

<sup>1</sup> l. c., S. 113.

<sup>2</sup> Mehrdimensionale Geometrie I: Die linearen Räume. Leipzig 1902, S. 85.

bezeichnen wollen. Im Zusammenhang stellen sich dann die orthogonalen Projektionen der Eckpunkte des rechtwinkligen Polytops in der Bildebene als ein regelmäßiges Polygon dar, dessen Eckpunkte mit dem Ursprungspunkte durch die Koordinatenachsen für die an den Ecken dargestellten reinen Komponenten ( $A, B, C \dots = 100\%$ ) verbunden sind. In den Figg. 1a—d sind die Projektionen aller Eckpunkte der ein Fünf-, Sechs-, Sieben- und Zehnstoffsystem darstellenden Polytope  $T_5, T_6, T_7, T_{10}$  im Zusammenhang als Beispiele entworfen; die  $N$ -Eckpunkte des Polytopes  $T_N$  liegen bis auf den singulären Punkt im Ursprung auf einem Polygon  $P_{N-1}$  mit Winkeln zwischen den Koordinatenachsen, welche man leicht durch die Beziehung  $4R/N-1$  ausdrücken kann.

### § 3. Die graphische Darstellung von einzelnen Punkten innerhalb der Projektion des Vielstoffsystems.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Projektionen einzelner Elemente innerhalb des Vielstoffsystems allgemein zu untersuchen. Ein einzelner Punkt in allgemeinsten Lage innerhalb des darstellenden Polytops  $T_N$  wird uns also eine bestimmte Zusammensetzung innerhalb des Systems darstellen, wir brauchen ihn nur durch seine Koordinaten  $a, b, c \dots$ , welche den Gehalten an den Komponenten  $A, B, C \dots$  entsprechen, auszudrücken. Ein solcher allgemein gelegener Punkt wird bei der gewählten Art der orthogonalen Projektion in der Bildebene sich so darstellen, daß seine Projektionen in den einzelnen Winkelräumen zwischen zwei Koordinatenachsen jeweils eine verschiedene Lage einnehmen. Da wir in diesen Winkelräumen nur immer die Beziehung einer Projektion zu zwei Koordinatenachsen zum Ausdruck bringen können, so haben wir eine bestimmte vom Punktwert des Polytops abhängige Projektionsanzahl zu erwarten; die Gesamtheit aller Projektionen in Zusammenhang wird daher nur einem Punkt des Polytops angehören. Wir haben oben gesehen, daß man am zweckmäßigsten eine singuläre Achse in den Ursprungspunkt verlegt, so daß eine besondere Darstellung der betreffenden Komponente  $S$  (von „singulär“) entsprechenden Koordinate  $s$  unterbleibt. Wir bilden also nur diejenigen Projektionen des fraglichen Punktes ab, welche zwischen den anderen Achsen der Anzahl  $N-1$  möglich sind, d. h. um einen einzelnen Polytoppunkt zu projizieren, müssen wir ihn auf  $\binom{N-1}{2}$  verschiedene Weisen abzeichnen. Auf diese Weise sehen wir, daß eine einzige Zusammenstellung von Projektionsebenen niemals alle möglichen Projektionen



des Punktes enthalten kann, da ja nur  $N-1$  Abschnitte zwischen zwei Achsen in einer derartigen enthalten sein können; wir sind aber leicht imstande, durch passende Abwechslung in der Reihenfolge der Komponenten an den Eckpunkten des Grundrißpolygons stets die fehlende Anzahl dieser Projektionen zu ergänzen. Um die erforderlichen Reihenfolgen zu finden, kann ein ganz einfaches zeichnerisches Verfahren dienen, welches lediglich auf einer Anwendung der Theorie der regulären Polygone beruht und in der elementaren Lehre von den regelmäßigen Polytopen als die Konstruktion der Sternpolygone geläufig ist.<sup>1</sup> Man braucht danach nur die kürzeren und längeren Diagonalen des Grundrißpolygons (s. o.) fortlaufend zu zeichnen und erhält auf diese Weise, wie in Fig. 2a

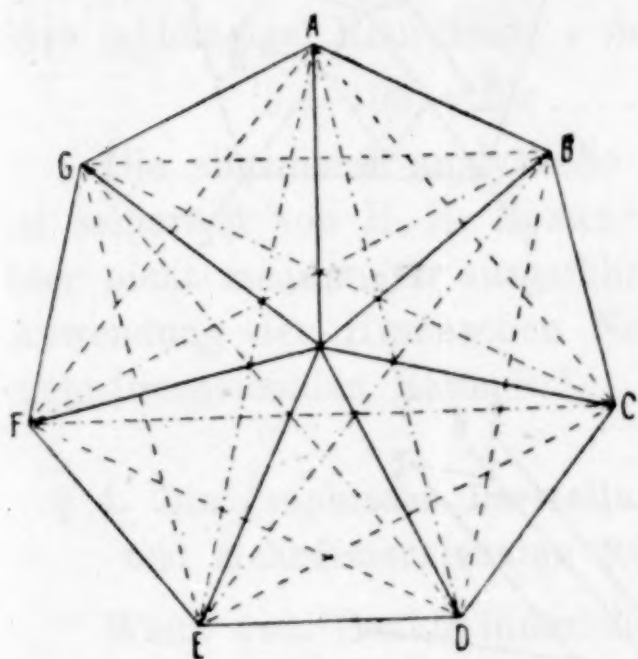


Fig. 2a.

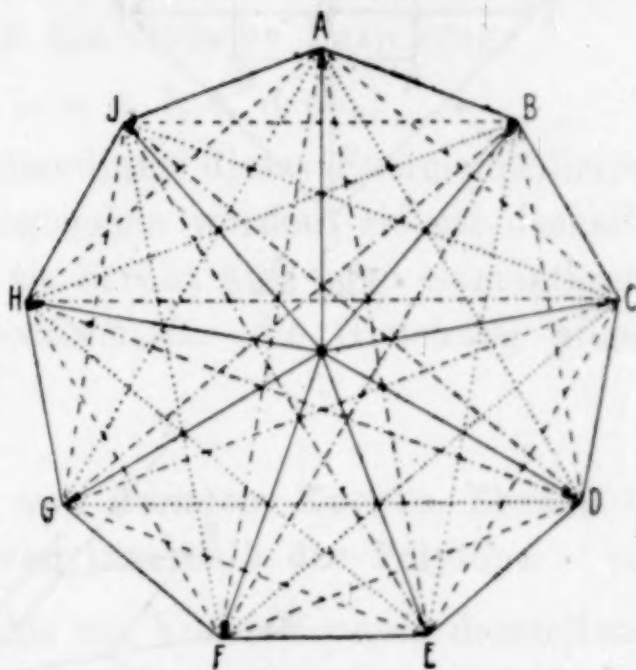


Fig. 2b.

dargestellt, ohne weiteres z. B. die drei möglichen Reihenfolgen der sieben unabhängigen Komponenten eines Achtstoffsystems; diese sind durch die verschiedenen Zeichnungsarten der Diagonalen des Siebenecks in der Bildebene kenntlich gemacht, und zwar sind es die folgenden:

$$A-B-C-D-E-F-G-A; \quad A-C-E-G-B-D-F-A; \\ A-D-G-C-F-B-E-A.$$

Durch diese Reihenfolgen werden alle  $\binom{7}{2} = 21$  Projektionen eines Punktes des Polytops  $T_8$  dargestellt. Die Sternpolygonbeziehung gilt immer ohne weiteres, wenn der Punktwert des Grundrißpolygons  $N-1$  eine Primzahl ist; ist  $N-1$  aber etwa  $= 8, 9, 10, 12$  oder eine andere teilbare Zahl, so hat man im einzelnen Fall nachzuprüfen, in welcher Weise man die einfachsten Kombinationen der

<sup>1</sup> Siehe P. H. SCHOUTE, I. c., II. Die Polytope, Leipzig 1905, S. 138 ff.

durch die Teilbarkeit bedingten Einzelfolgen vornimmt. So ist, um dies an einem Beispiel deutlicher zu machen, für  $N=10$  ein reguläres Neuneck die Grundrißfigur des Polytops  $T_{10}$ , dessen Diagonalsysteme höherer Art in Fig. 2b abgeleitet sind und denen folgende Reihenfolgen entsprechen:

$ABCDEFGHI A$  (I);  $ACEGIBDFHA$  (II);  $AEIDHCGBFA$  (III).

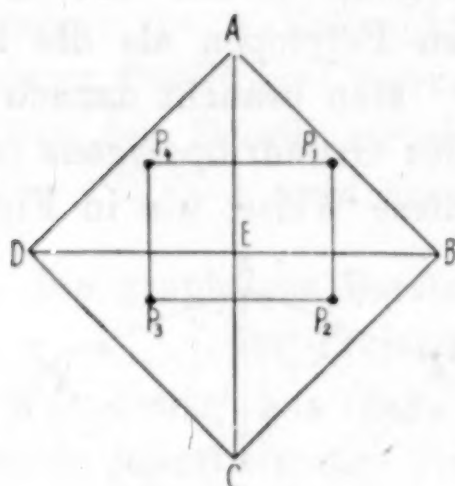


Fig. 3a.

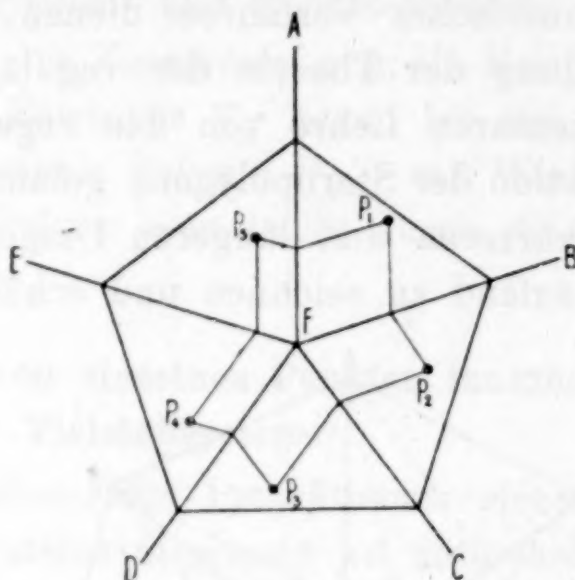


Fig. 3b.

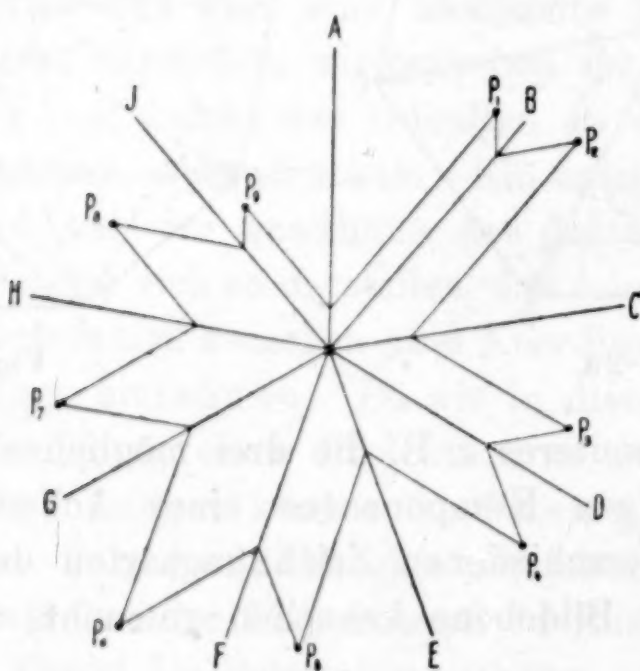


Fig. 3c.

Das Polygon  $ADGA$  ist in sich geschlossen, desgleichen  $BEHB$  und  $CFIC$ ; man kombiniert diese zu den Neunecken:

$ADGBEHCFIA$  (IVa) und  $AGDBHECIFA$  (IVb),

welche im Verein mit den Folgen I—III zwar einige (9) Projektionen des Punktes im Dekatop  $T_{10}$  wiederholen, aber auch alle  $\binom{9}{2} = 36$  Projektionen desselben eindeutig zum Ausdruck bringen. Entsprechend verfährt man z. B. in einem Neun-, Elf- oder Dreizehnstoffsystem etc.; als Beispiel des Verfahrens bei einem Sieben-



stoffsystem  $s$ , die Wahl der drei Projektionen bei der Darstellung der chemischen Zusammensetzung des Orthits.<sup>1</sup>

Die  $\binom{N-1}{2}$  Projektionen des Punktes im Polytop  $T_N$  hängen untereinander sehr einfach zusammen, und zwar sind nach den Grundprinzipien des Cartesianischen Koordinatensystems die Koordinaten immer durch die Parallelität zu den entsprechenden Achsen in ihrer Lage bedingt. Im Zusammenhang stellen die Koordinaten eines Punktes immer ein  $2(N-1)$ -Eck innerhalb der Bildebene dar, welches an den Durchschnitten der Achsen einspringende Winkel besitzt. In den Figg. 3a—c sind solche Darstellungen einer Folge von Punktprojektionen gegeben für ein Fünf-, Sechs- und Zehnstoffsystem. Die  $N-1$  unabhängigen Koordinaten bedingen die singuläre (abhängige) Koordinate  $s$  durch die einfache Beziehung:

$$s = 100 - \sum x \dots\dots (x = a, b, c, d \text{ etc.}).$$

Die allgemeine analytische Behandlung dieses Summenprinzips ist seinerzeit von H. E. BOEKE<sup>2</sup> angegeben worden, sie sei deshalb hier nicht mehr weiter ausgeführt; sie beruht auf einer elementaren Anwendung der HESSESchen Normalform für die Gleichung eines mehrdimensionalen Raumes.<sup>3</sup>

#### § 4. Die graphische Darstellung von Geraden, Kurven, Ebenen und mehrdimensionalen Räumen innerhalb des Polytops.

Wenn zwei Punkte innerhalb des ein Vielstoffsystem darstellenden Polytops durch ihre Koordinaten gegeben sind, so ist durch diese eine Gerade bestimmt; es leuchtet ohne weiteres ein, daß diese in allen Projektionsebenen auch als eine Gerade abgebildet werden muß. Desgleichen werden krumme Linien (z. B. die Isothermenkurven oder Mischkristallgrenzen) stets als zusammenhängende Punktfolgen projiziert werden (vgl. die Figuren der Arbeit über den Orthit). Für Ebenen, welche durch drei Punkte gelegt werden können, gilt die analoge Beziehung; um zu prüfen, ob ein bestimmter Polytoppunkt innerhalb einer bestimmten Ebene liegt, braucht man also nur in jedem der  $N-1$  Projektionsabschnitte die Projektion des Punktes mit einem bestimmten Punkt des Dreiecks zu verbinden (vgl. die Figg. 5 u. 6, l. c.), und zu untersuchen, ob die Schnittpunkte dieser Verbindungen mit den gegenüberliegenden Dreieck-

<sup>1</sup> Neues Jahrb. f. Min. etc. 1917.

<sup>2</sup> Neues Jahrb. f. Min. etc. 1916 II, S. 114.

<sup>3</sup> Vgl. dazu P. A. SCHOOTE, Mehrdim. Geom. I. (1902), S. 138.

seiten wieder auf einem  $N-1$ -Eck der obenbeschriebenen Arteigenschaften gelegen sind, d. h. Projektionen eines einzigen Polytoppunktes sind. Solche Konstruktionen sind bei H. E. BOEKE (l. c., S. 118) für ein Fünfstoffsystem und in der genannten Arbeit des Verfassers für ein Sechs- und Siebenstoffsystem ausgeführt. Ein dreidimensionales Gebilde innerhalb des Polytops ist in den  $N-1$  Winkelräumen der Darstellung durch vier Punkte bestimmt, desgleichen ein mehrdimensionales seinem Punktwert ent-

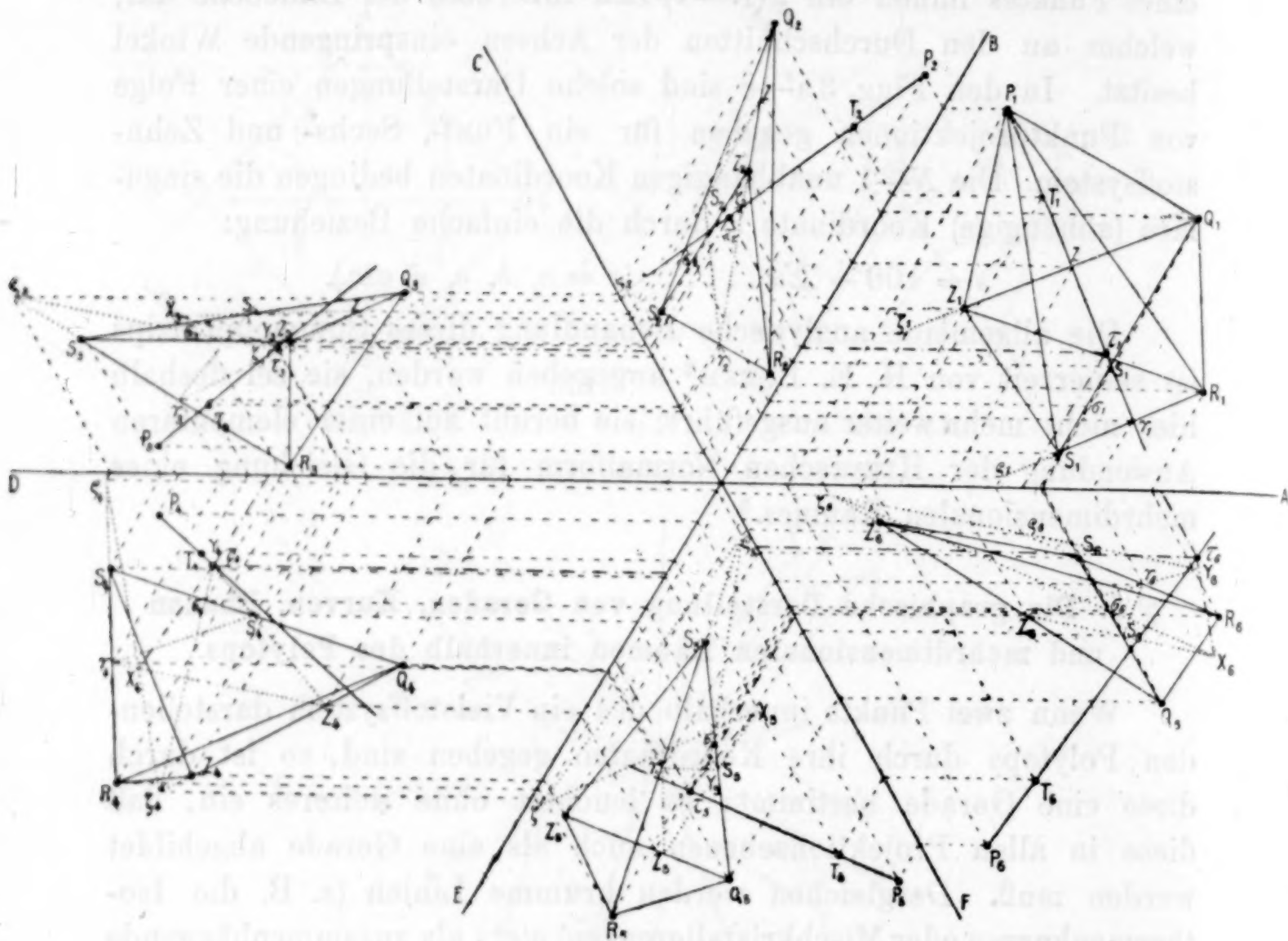


Fig. 4.

sprechend. Um zu untersuchen, ob ein gegebener Polytoppunkt innerhalb eines geringerwertigen Polytops gelegen ist, benutzt man eine prinzipiell äußerst einfache Konstruktion, welche L. BIEBERBACH (bei H. E. BOEKE, l. c., S. 119) angegeben hat. Nimmt man z. B. einmal an, der Punkt  $T$  eines Polytops  $T_N$  gehöre einem niedrigeren Polytop  $T_{N-k}$  an, so ist von vornherein klar, daß eine Verbindungslinie von  $T$  mit einem Eckpunkt  $P$  von  $T_{N-k}$  das durch die anderen  $N-k-1$  Eckpunkte bestimmte Polytop  $T_{N-k-1}$  treffen muß. Die Verbindungslinie projizieren wir nun in einen Winkelraum unserer Zeichnung (s. in Fig. 4  $T_1 P_1$ ) und legen durch diese,



sowie die Projektionsstrahlen der Verbindungsgeraden einen Raum  $T_{N-k}$ , welche in der ersten Abschnittsprojektion eben durch die Gerade  $T_1 P_1$  dargestellt wird. In Fig. 4 ist als Beispiel für die gesamte Konstruktion in einem Siebenstoffsystem ( $T_7$ ) die Aufgabe gelöst, zu untersuchen, ob der Punkt  $T$  innerhalb eines Teilpolytops  $T_5$  ( $PQRSZ$ ) gelegen ist;  $T_{N-k}$  ist also dann ein  $T_5$ . Der genannte Raum  $T_{N-k}$  schneidet das Teilpolytop  $T_{N-k-1}$  ( $QRSZ$ ) alsdann gemäß Fig. 4 in den Ebenen  $rsz$  und  $\rho\sigma\zeta$ , von denen die erstere in der Abschnittsprojektion zwischen den Achsen für  $A$  und  $B$  zwar durch die gewählte Darstellung mit der speziellen Verbindungslinie  $T_1 P_1$  zusammenfällt, in den anderen  $N-2$  Abschnitten aber die Linie  $TP$  schneidet. Entsprechend fällt in dem Abschnitt zwischen der Achse für  $B$  und  $C$   $\rho\sigma\zeta$  mit der Verbindungslinie  $T_2 P_2$  zusammen; diese Ebene schneidet aber  $TP$  in den übrigen Projektionsräumen. Die entstehenden Schnittebenen  $rsz$  und  $\rho\sigma\zeta$  schneiden sich untereinander in einer Geraden  $XY$ , welche in den Winkelräumen zwischen den Achsen für  $C$  und  $D$ ,  $D$  und  $E$ ,  $E$  und  $F$ ,  $F$  und  $A$  konstruiert ist. Bringt man die Gerade  $XY$  zum Schnitt mit  $TP$ , so ist der nun sich ergebende Punkt (in Fig. 4 als  $\tau$  bezeichnet) das Kriterium für die Lage von  $T$  zum Teilpolytop  $PQRSZ$ ; die  $N-1$  Projektionen von  $\tau$  gehören nur dann einem einzigen Punkte des Polytops  $T_N$  an, wenn sie sämtlich auf einem Eckpunktpolygon der obengenannten Eigenschaften gelegen sind. Weichen diese aber von einem solchen ab, so ist sicherlich der Punkt  $T$  dem Polytop  $T_{N-k}$  fremd. In Fig. 4 ist die Konstruktion für ein Siebenstoffsystem in diesem Sinne durchgeführt; der Punkt  $T$  liegt offenbar außerhalb des Polytops  $T_5$   $PQRSZ$ . Welche Bedeutung derartige Untersuchungen unter Umständen für mineralchemische Probleme haben können, hat H. E. BOEKE<sup>1</sup> bei Anwendung derselben auf die PENFIELDsche Turmalinformel im Zusammenhang mit einigen analytischen Daten für dieses Mineral zu zeigen vermocht.

#### § 5. Die graphische Darstellung niederer Systeme im Rahmen eines Vielstoffsystems.

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, im Einzelnen zu untersuchen, wie sich in dem einfachsten Fall eines polynären Systems, in welchem alle Komponenten zunächst nur in flüssigem Zustande, nicht aber in festem unbeschränkt mischbar seien, die Systeme niederer Art in der graphischen Darstellung desselben ausprägen

<sup>1</sup> l. c., S. 143 f.

Ein binäres System zweier der Komponenten wird, wie wir schon oben gesehen haben, sich stets auf einer Polytopkante projizieren; sind immer beide Komponenten durch das Auftreten eines eutek-

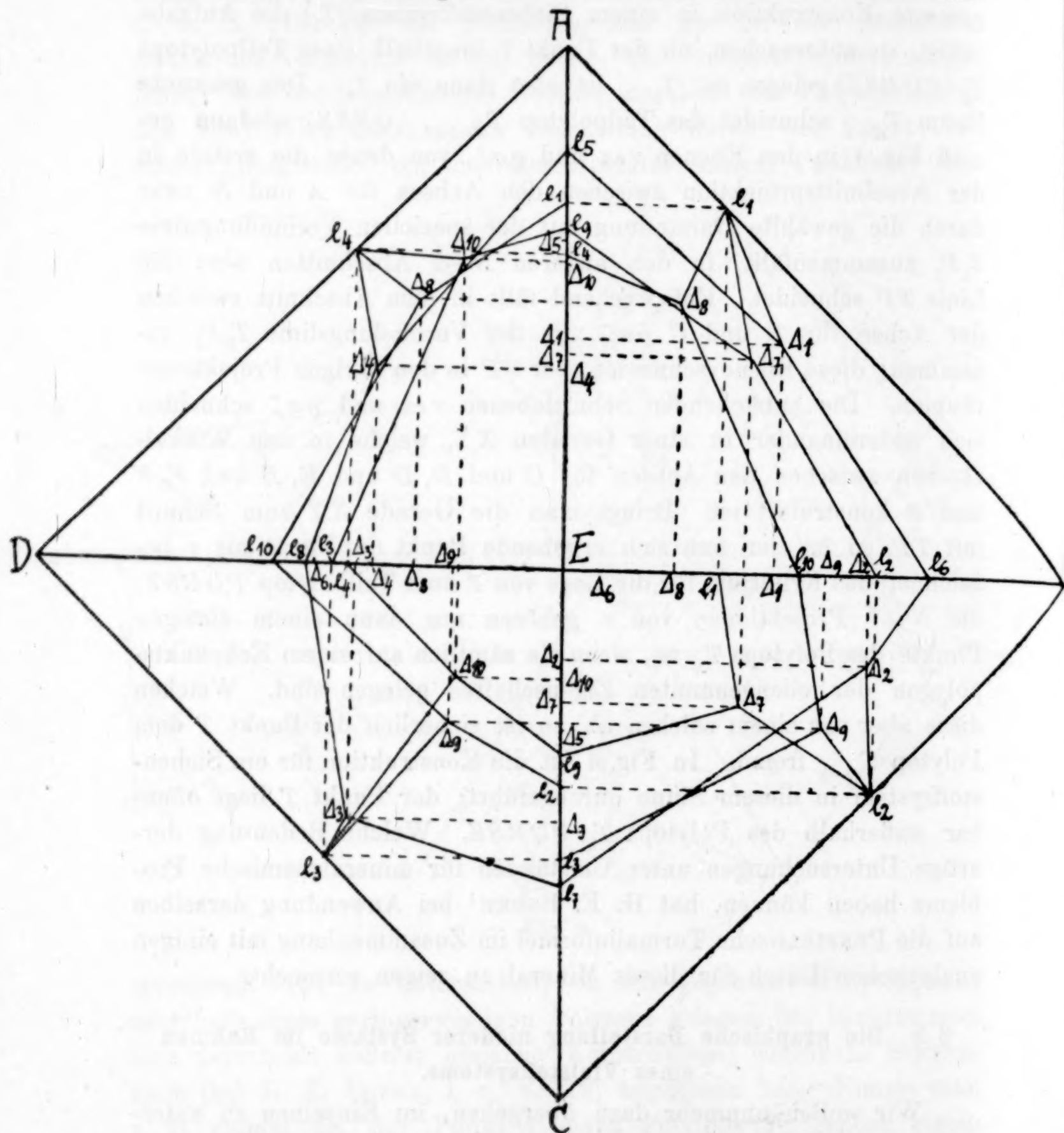


Fig. 5a. Ableitung der ternären Eutektika aus den binären.

tischen Punktes im Schmelzdiagramm charakterisiert, so haben wir die Eutektika als Punkte auf den Kanten abzubilden. Eine ganz einfache Überlegung zeigt, daß  $N-2$  Koordinaten für solche binäre eutektische Punkte in den Abschnitten zwischen je zwei



Achsen gleich 0 sein müssen, also in den Ursprungspunkt oder höchstens auf eine der Achsen fallen. Nur in demjenigen Winkelraum, welcher zwischen den beiden Koordinatenachsen für die das

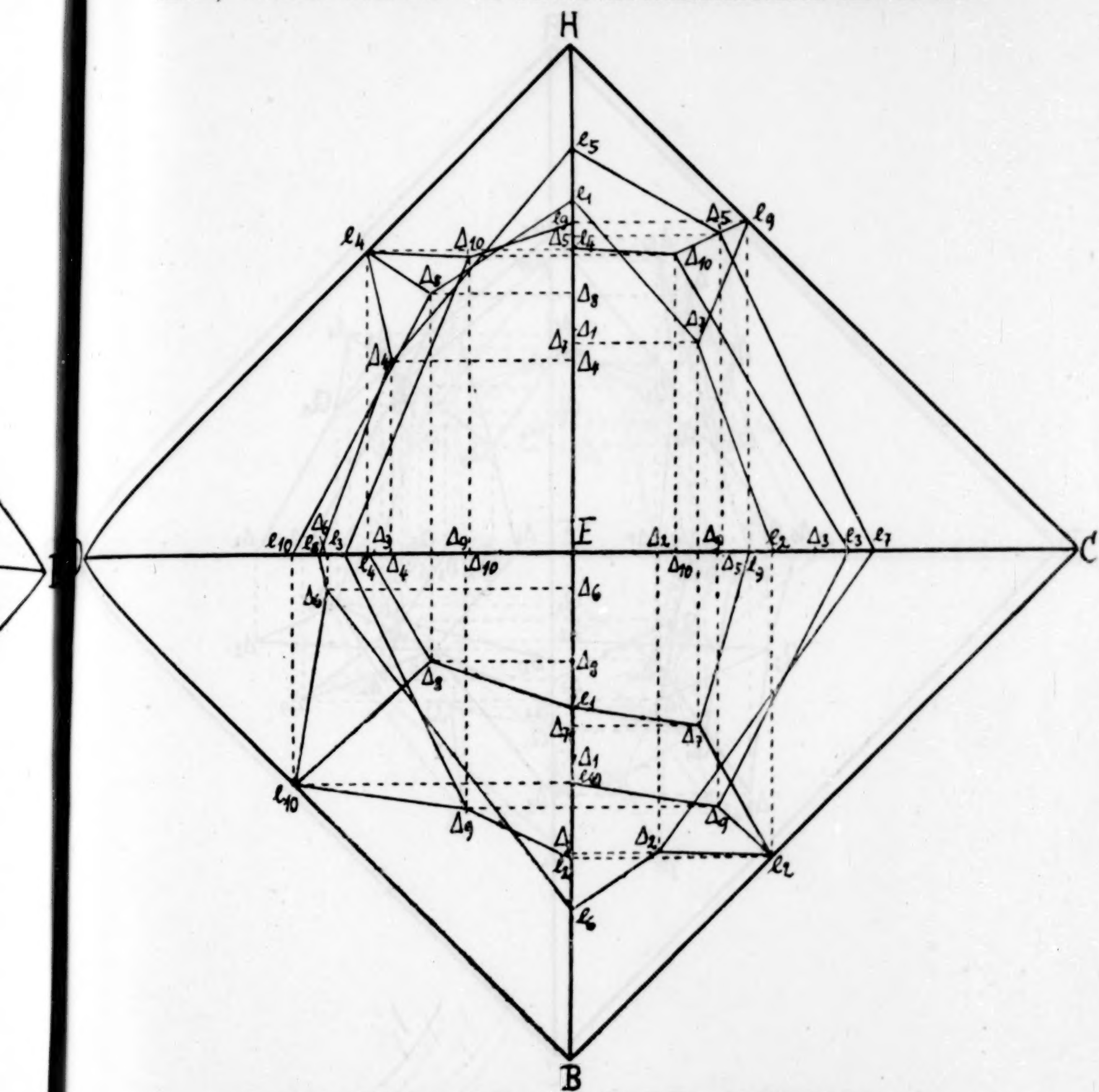


Fig. 5a'. Ableitung der ternären Eutektika aus den binären.

Eutektikum zusammensetzenden Komponenten gelegen ist, kann eine Projektion des eutektischen Punktes enthalten sein. In den Figg. 5a—c und a'—c' ist die Darstellung eines Fünfstoffsystems als des einfachsten Typus eines Vielstoffsystems unternommen; wir haben also

$\binom{5}{2} = 10$  binäre Eutektika in diesem zu erwarten und finden diese in den Punkten  $e_1, e_2, e_3$  etc. auch verwirklicht (Fig. 5a und a'). Z. B. ist  $e_1$  das Eutektikum im System  $A-B$ ; im Winkelraum

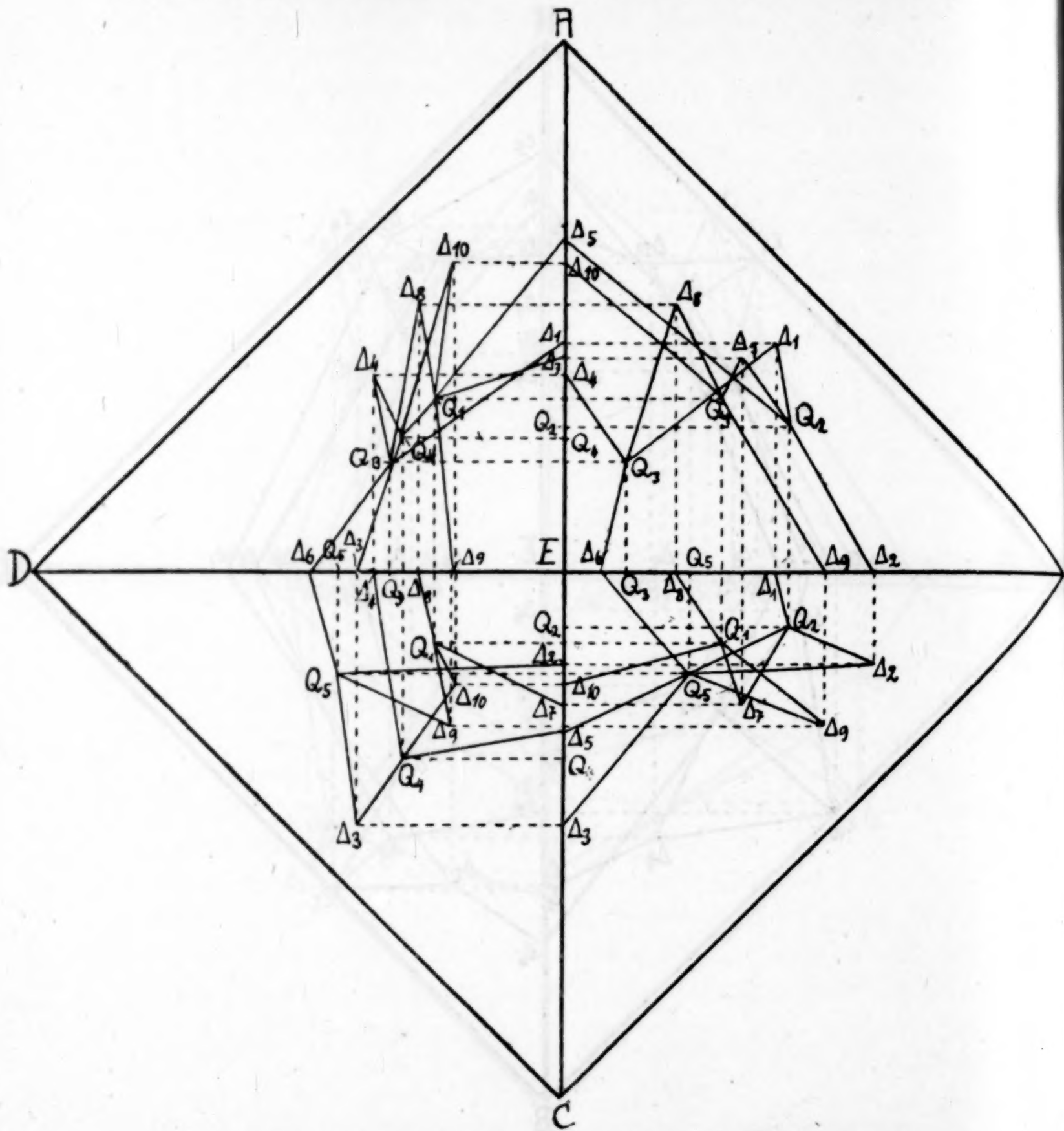


Fig. 5b. Ableitung der quaternären Eutektika aus den ternären.

zwischen den Koordinatenachsen für die Komponenten  $A$  und  $B$  ist der darstellende Punkt des Eutektikums also auf der Geraden  $AB$  gelegen; die anderen Projektionen sind dagegen auf den Achsen  $AE$ ,  $BE$  (Fig. 5a) bzw. im Ursprungspunkte zu suchen.



Je drei Komponenten bilden untereinander ein ternäres System, und es fragt sich nun, wie ternäre Komplexe sich in der Darstellung ergeben. Offenbar sind dann  $N-3$  Koordinaten jeweils gleich 0,

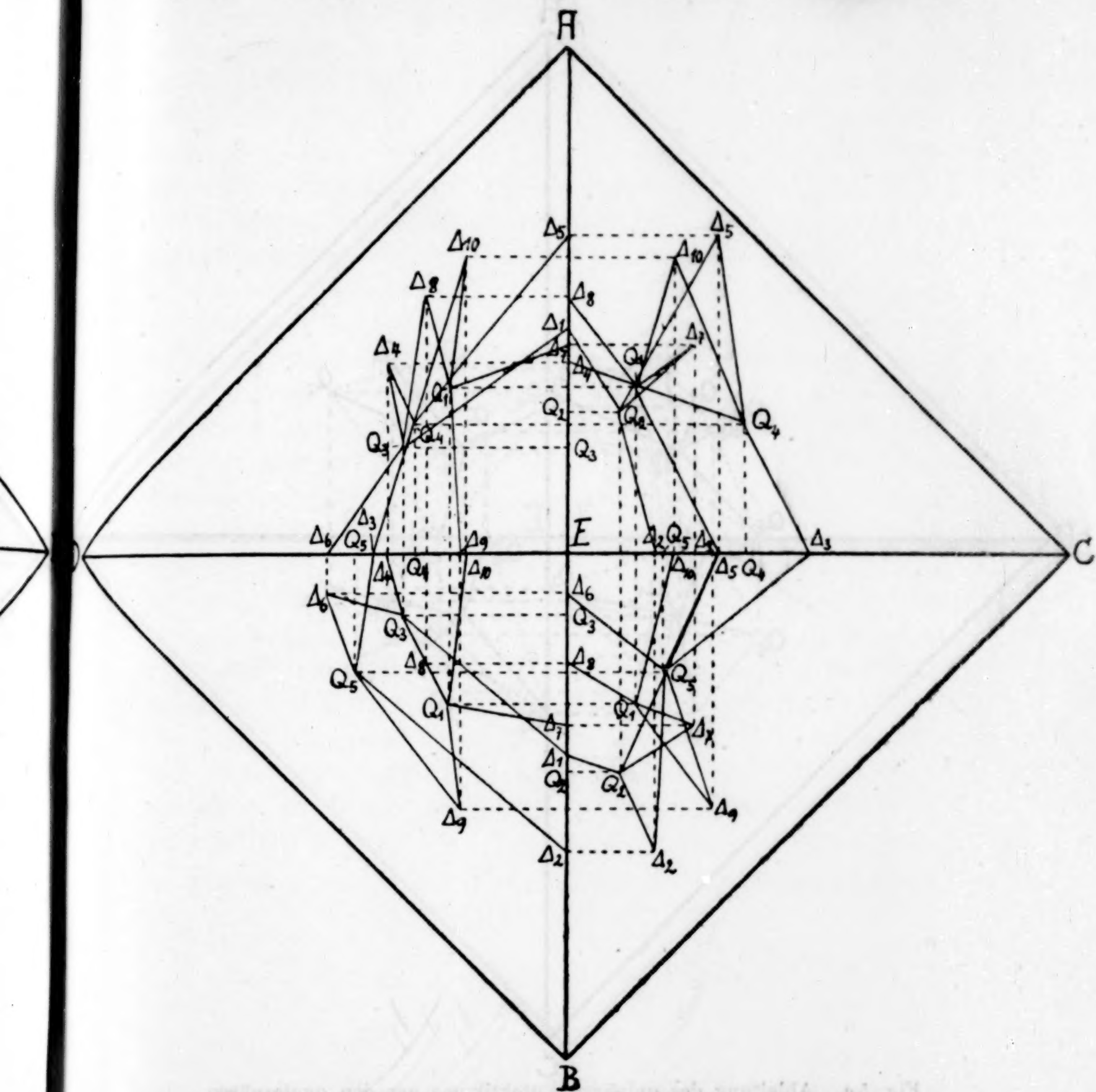


Fig. 5b'. Ableitung der quaternären Eutektika aus den ternären.

so daß wie bei binären Punkten einzelne Projektionen auf Koordinatenachsen oder gar in den Ursprungspunkt fallen können. So ist z. B. in Figg. 5a und a', welche uns den Zusammenhang der binären und ternären eutektischen Mischungen in einem Fünfstoffsystem

zum Ausdruck bringen sollen, das ternäre Eutektikum  $\Delta_1$  im System  $A-B-E$  nur in dem Winkelraum zwischen den Achsen für die Komponenten  $A$  und  $B$  enthalten, während die

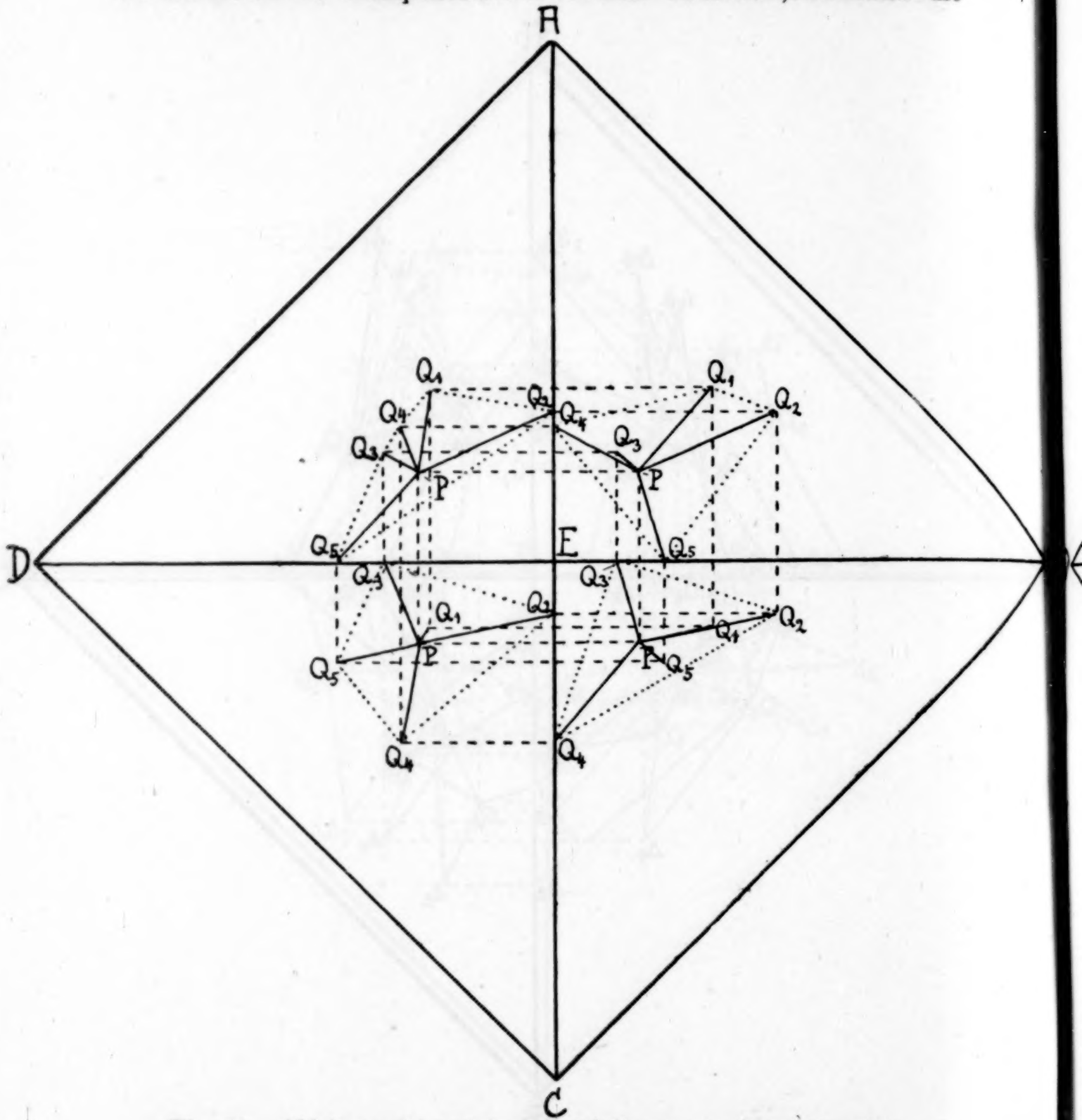


Fig. 5c. Ableitung des quinären Eutektikums aus den quaternären.

übrigen Projektionen von  $\Delta_1$  auf diesen bzw. im Ursprungspunkte zu suchen sind. Demgegenüber ist aber der eutektische Punkt  $\Delta_1$  im ternären Teilsystem  $A-B-C$  sowohl in dem Winkelraume zwischen den Achsen für  $A$  und  $B$  als auch zwischen denen für



$B$  und  $C$  enthalten, die übrigen Projektionen liegen auf den Achsen  $AE$  und  $CE$ .

In Fig. 5a und a' sind sämtliche  $\binom{5}{3} = 10$  ternäre Einzel-

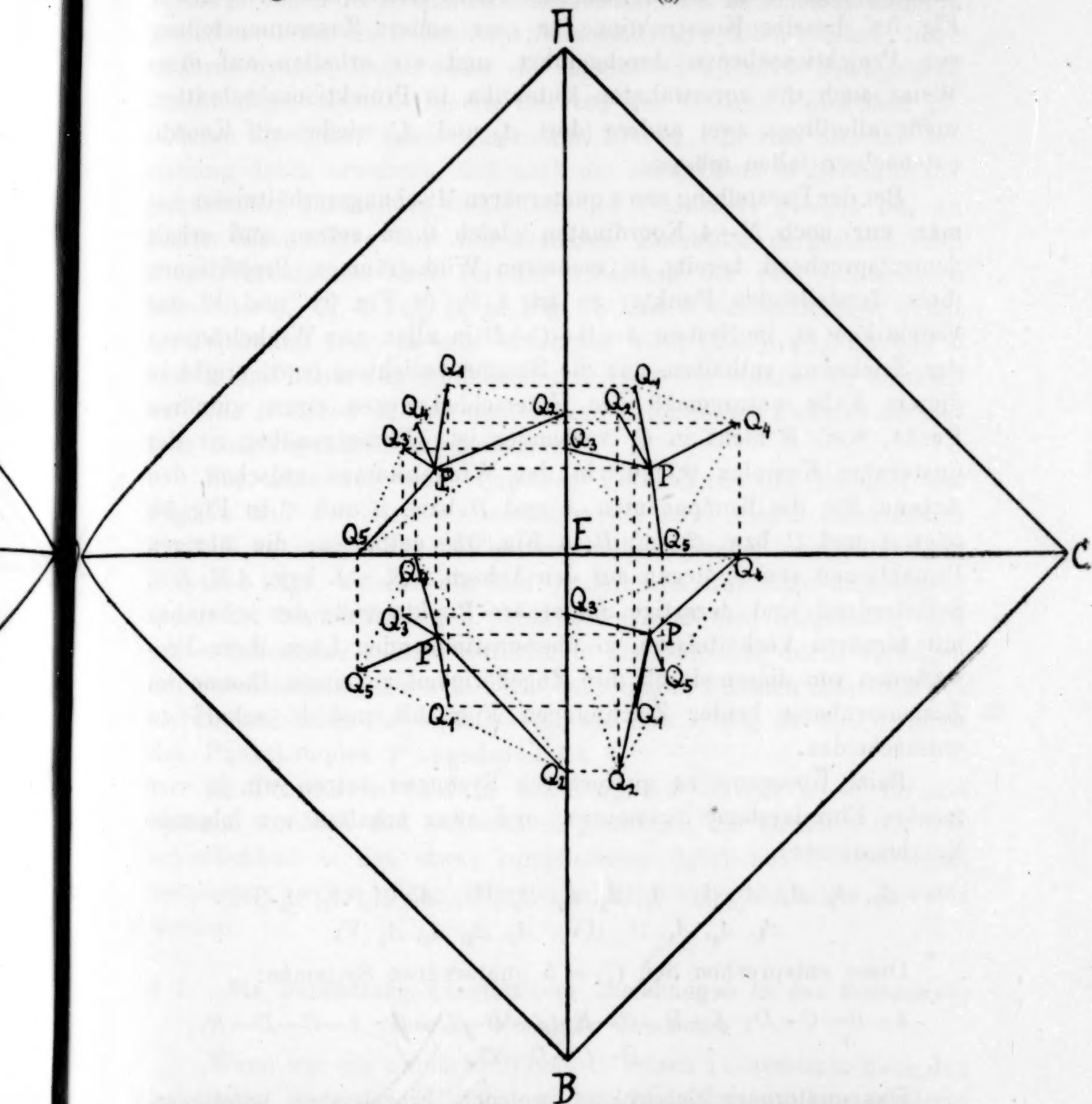


Fig. 5c'. Ableitung des quinären Eutektikums aus den quaternären.

systeme eines Fünfstoffsystems dargestellt; als eutektische Punkte der untereinander in festem Zustande unlöslich, dagegen im flüssigen in allen Verhältnissen vollständig mischbar angenommenen Komponenten sind die Punkte  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  etc. angemerkt; da in einer der-

artigen Zeichnung alle zehn Eutektika in den Winkelräumen zwischen den Koordinatenachsen nicht enthalten sein können, zumal verschiedene (in Fig. 5a  $\Delta_5$  und  $\Delta_6$ ) nur auf solche Achsen fallen, so ist in Fig. 5a' dieselbe Konstruktion für eine andere Zusammenstellung von Projektionsebenen durchgeführt, und wir erhalten auf diese Weise auch die vorerwähnten Eutektika in Projektionsabschnitten, wofür allerdings zwei andere (dort  $\Delta_1$  und  $\Delta_3$ ) wieder auf Koordinatenachsen fallen müssen.

Bei der Darstellung eines quaternären Mischungsverhältnisses hat man nur noch  $N-4$  Koordinaten gleich 0 zu setzen und erhält dementsprechend bereits in mehreren Winkelräumen Projektionen ihrer darstellenden Punkte; so ist z. B. in Fig. 5b und b' das Eutektikum  $Q_1$  im System  $A-B-C-D$  in allen vier Winkelräumen der Zeichnung enthalten, nur die Summenbeziehung (s. o.) ergibt in diesem Falle naturgemäß den Unterschied gegen einen quinären Punkt, weil  $E$  nicht in  $Q_1$  vorhanden ist. Demgegenüber ist der quaternäre Komplex  $Q_2$  nur in den Winkelräumen zwischen den Achsen für die Komponenten  $A$  und  $B$  bzw.  $B$  und  $C$  in Fig. 5b oder  $A$  und  $C$  bzw.  $C$  und  $B$  in Fig. 5b' enthalten; die übrigen Projektionen von  $Q_2$  liegen auf den Achsen  $AE$ ,  $CE$  bzw.  $AE$ ,  $BE$ . Selbstredend sind derartige quaternäre Punkte trotz der scheinbar mit ternären Verhältnissen so übereinstimmenden Lage ihrer Projektionen von diesen durch ihre Zugehörigkeit zu einem Raume im Zusammenhang beider Zeichnungen Figg. 5b und b' scharf zu unterscheiden.

Beim Übergang zu quaternären Systemen setzen wir je vier ternäre Einzelsysteme zusammen, und zwar erhalten wir folgende Kombinationen:

$$\Delta_7, \Delta_8, \Delta_9, \Delta_{10} \text{ (I); } \Delta_1, \Delta_2, \Delta_5, \Delta_7 \text{ (II); } \Delta_1, \Delta_4, \Delta_6, \Delta_8 \text{ (III); } \\ \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5, \Delta_{10} \text{ (IV); } \Delta_2, \Delta_3, \Delta_6, \Delta_9 \text{ (V).}$$

Diese entsprechen den  $\binom{5}{4} = 5$  quaternären Systemen:

$$A-B-C-D; A-B-C-E; A-B-D-E; A-C-D-E; \\ B-C-D-E.$$

Das quaternäre Eutektikum in jedem Einzelsystem leitet man dann aus den vier ternären Eutektiken ab; es ist hierbei zunächst wie in den vorerwähnten ternären System die in Wirklichkeit so gut wie immer zutreffende, an dieser Stelle aber besonders erwähnenswerte Voraussetzung gemacht, daß alle Komponenten bei Temperaturzunahme im invarianten Punkte zunehmende Löslichkeit be-



sitzen, d. h. daß die Lösungswärme des Bodenkörpers in diesem Punkte positiven Wert hat. Dies hat zur Folge, daß die instabilen Verlängerungen der Kristallisationsbahnen immer zwischen die anderen Grenzkurven für die Bodenkörperausscheidungen fallen müssen; beim ternären System liegen daher die darstellenden Punkte des ternären Eutektikums stets im Innern des von den binären Eutektiken gebildeten Dreiecks; beim quaternären System läßt sich dieselbe Beziehung dahin erweitern, daß auch das Eutektikum in diesem in der graphischen Darstellung innerhalb des Tetraeders gelegen ist, an dessen Eckpunkten die vier ternären Eutektika dargestellt sind. Diese Verhältnisse sind bei der Ableitung der fünf quaternären Eutektika  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5$  in Fig. 5b und b' berücksichtigt; damit die Zeichnung nicht zu sehr überladen wird, sind in Fig. 5a und b bzw. a' und b' nur die eutektischen Kurven von binären zu ternären und von letzteren zu den quaternären eutektischen Punkten als einfach ausgezogene Linien gezeichnet.

Zur Ableitung eines quinären Eutektikums im Beispiel der Fig. 5c und c' wollen wir wiederum die Lage dieses eutektischen Punktes so annehmen, daß er innerhalb desjenigen unregelmäßigen Polytops liegt, welches die fünf quaternären Eutektika umgrenzen; dieses ist beidemale durch punktierte Umrißlinien dargestellt, und wir erhalten das quinäre Eutektikum als Endpunkt durch Verfolgen der eutektischen Kurven von den quaternären Punkten innerhalb des vierdimensionalen Polytops  $Q_1—Q_5$ , wie dies in Fig. 5c und c' durch den Punktkomplex  $P$  angedeutet ist.

Im Besonderen sind in den Figg. 5a—c und a'—c' für die binären, ternären und quaternären Eutektika aus Gründen der Anschaulichkeit in den etwas komplizierten figürlichen Darstellungen bestimmte, weiter unten mitgeteilte Mischungsverhältnisse gewählt worden.

## § 7. Die Darstellung quantitativer Beziehungen in der Zusammensetzung einzelner Gemische.

Wenn wir ein quinäres System in seinen Teilsystemen nach den bekannten Regeln der Gleichgewichtsuntersuchungen kennengelernt haben, so müssen wir zur Übertragung der Resultate in die gewählte graphische Darstellung ein Verfahren besitzen, um die Lage der darstellenden Punkte der vorkommenden Komplexe quantitativ richtig zu bestimmen. Dies ist nun bei der von uns gewählten Art der Darstellung ganz außerordentlich einfach, wenn wir nur unseren

Koordinatenbegriff allemal folgerichtig anwenden. Im Prinzip haben wir die Frage der Wiedergabe quantitativer Verhältnisse eigentlich schon bei Besprechung der Punktprojektionen im Polytop durch Hinweis auf die möglichen Lagen der letzteren gelöst; in Anbetracht der hohen Wichtigkeit dieses Verfahrens in der Praxis aber dürfte es durchaus nicht überflüssig sein, noch einmal kurz die wichtigsten der hierhergehörigen Umstände allgemein zu beleuchten.

Binäre Gemische und nonvariante Punkte eines binären Teilsystems liegen auf Kanten des darstellenden Polytops, ganz wie dies bei ternären und quaternären Systemen seit ehemals bekannt ist. Im  $N$ -Stoffsystem hat man nur noch zu berücksichtigen, daß  $N-2$  Koordinaten gleich 0 werden; die Mischungsverhältnisse an den beiden den binären Komplex aufbauenden Komponenten braucht man also nur durch Abtragen der prozentischen Mengen auf deren Achsen zum Ausdruck zu bringen und erhält dann ohne weiteres die Lage des darstellenden Punktes in den einzelnen Projektionsabschnitten. So hatten wir schon oben die Eutektika  $l_1, l_2$  etc. festgelegt und sehen ein, wie auch damit zugleich rückwärts die quantitativen Verhältnisse im Zusammenhang der zeichnerischen Darstellung sich ergeben müssen.

Auch bei ternären, quaternären und quinären Mischungen, insbesondere beim Eintragen nonvarianter Punkte, stoßen wir auf keinerlei Schwierigkeiten, wenn wir die Lage der Punktprojektionen aus dem Koordinatenbegriff abzuleiten gewohnt sind; immer haben wir also vom Ursprungspunkte aus die prozentualen Mengenverhältnisse auf den zugehörigen Achsen abzutragen, wobei wir natürlich immer nur positive Koordinaten zu berücksichtigen brauchen. Dasselbe Verfahren war auch bei der graphischen Darstellung der chemischen Zusammensetzung des Turmalins und der Epidotminerale benutzt worden (s. o.); insbesondere sei auf die nachfolgend angeführten quantitativen Mengenverhältnisse aufmerksam gemacht, welche bei der Zeichnung von Fig. 5 zugrunde gelegt wurden:

Binäre Eutektika:

$e_1 = 70\% A, 30\% B$ ;  $e_2 = 60\% B, 40\% C$ ;  $e_3 = 55\% C, 45\% D$ ;  $e_4 = 60\% A, 40\% D$ ;  $e_5 = 80\% A, 20\% E$ ;  $e_6 = 70\% B, 30\% E$ ;  $e_7 = 60\% C, 40\% E$ ;  $e_8 = 50\% D, 50\% E$ ;  $e_9 = 65\% A, 35\% C$ ;  $e_{10} = 45\% B, 55\% D$ .

Ternäre Eutektika:

$\Delta_1 = 44\% A, 40\% B, 16\% E$ ;  $\Delta_2 = 59\% B, 17\% C, 24\% E$ ;  $\Delta_3 = 48\% C, 39\% D, 13\% E$ ;  $\Delta_4 = 38\% A,$



36% D, 26% E;  $\Delta_5 = 63\% A, 30\% C, 7\% E$ ;  $\Delta_6 = 7\% B, 48\% D, 45\% E$ ;  $\Delta_7 = 41\% A, 34\% B, 25\% C$ ;  $\Delta_8 = 51\% A, 21\% B, 28\% D$ ;  $\Delta_9 = 50\% B, 29\% C, 21\% D$ ;  $\Delta_{10} = 59\% A, 21\% C, 20\% D$ .

Quaternäre Eutektika:

$Q_1 = 33\% A, 30\% B, 13\% C, 24\% D$ ;  $Q_2 = 28\% A, 43\% B, 10\% C, 19\% E$ ;  $Q_3 = 21\% A, 12\% B, 33\% D, 34\% E$ ;  $Q_4 = 26\% A, 35\% C, 30\% D, 9\% E$ ;  $Q_5 = 23\% B, 19\% C, 42\% D, 16\% E$ .

Die Ableitung des quinären Eutektikums in Fig. 5c und c' ergibt für dessen Zusammensetzung:

$P = 17\% A, 16\% B, 16\% C, 26\% D, 25\% E$ .

### § 8. Die Kristallisationsräume der reinen Komponenten im Vielstoffsystem.

Im ternären System ist das Kristallisationsgebiet für eine Komponente, d. h. der Ort für die darstellenden Punkte aller Schmelzen, welche mit einem einzigen Bodenkörper, der Komponente, im Gleichgewicht sind, eine Fläche, im quaternären ein dreidimensionaler Raum, und so dürfen wir ohne weiteres den Analogieschluß ziehen, daß der Kristallisationsraum einer Komponente  $A$  eines  $N$ -Stoffsystems ein  $N$ -wertiges Polytop sein wird, allerdings naturgemäß nicht ein einfachst begrenztes Polytop  $T_N$ , sondern ein solches mit bei weitem zahlreicheren Eckpunkten und bestimmten Eckpunktseigenschaften. Beim ternären System haben wir gesehen, daß das Kristallisationsfeld für eine rein sich ausscheidende Komponente zwei binäre und das ternäre Eutektikum sowie den darstellenden Punkt der betreffenden Komponente als Eckpunkte aufweist; beim Vierstoffsystem sind analog drei binäre Eutektika, drei ternäre und der quaternäre eutektische Punkt sowie der darstellende Punkt der Komponente die Ecken des Kristallisationsraumes. Wir wollen nun versuchen, im  $N$ -Stoffsystem den Kristallisationsraum aus seinen Eckpunkten aufzubauen und können aus diesen dann leicht auch die Grenzkurven, -Flächen und -Räume ableiten.

Die Zahl der den binären Eutektiken entsprechenden Endpunkte für den Kristallisationsraum einer Komponente  $A$  in einem  $N$ -Stoffsystem bestimmt sich leicht aus der Differenz der Zahl aller binären Eutektika im  $N$ -Stoffsystem und derjenigen, in welchen die genannte Komponente nicht vorkommt. Ist  $E_2$  die Anzahl der Eckpunkte in binären Eutektiken, so ist demnach  $E_2 = \binom{N}{2} - \binom{N-1}{2} = N-1$ .

Entsprechend können wir die Zahl  $E_3, E_4 \dots E_k$  der ternären, quaternären etc. allgemein der  $k$ -fachen Eutektika als Eckpunkte des Kristallisationsraumes für  $A$  in  $T_N$  bestimmen zu:

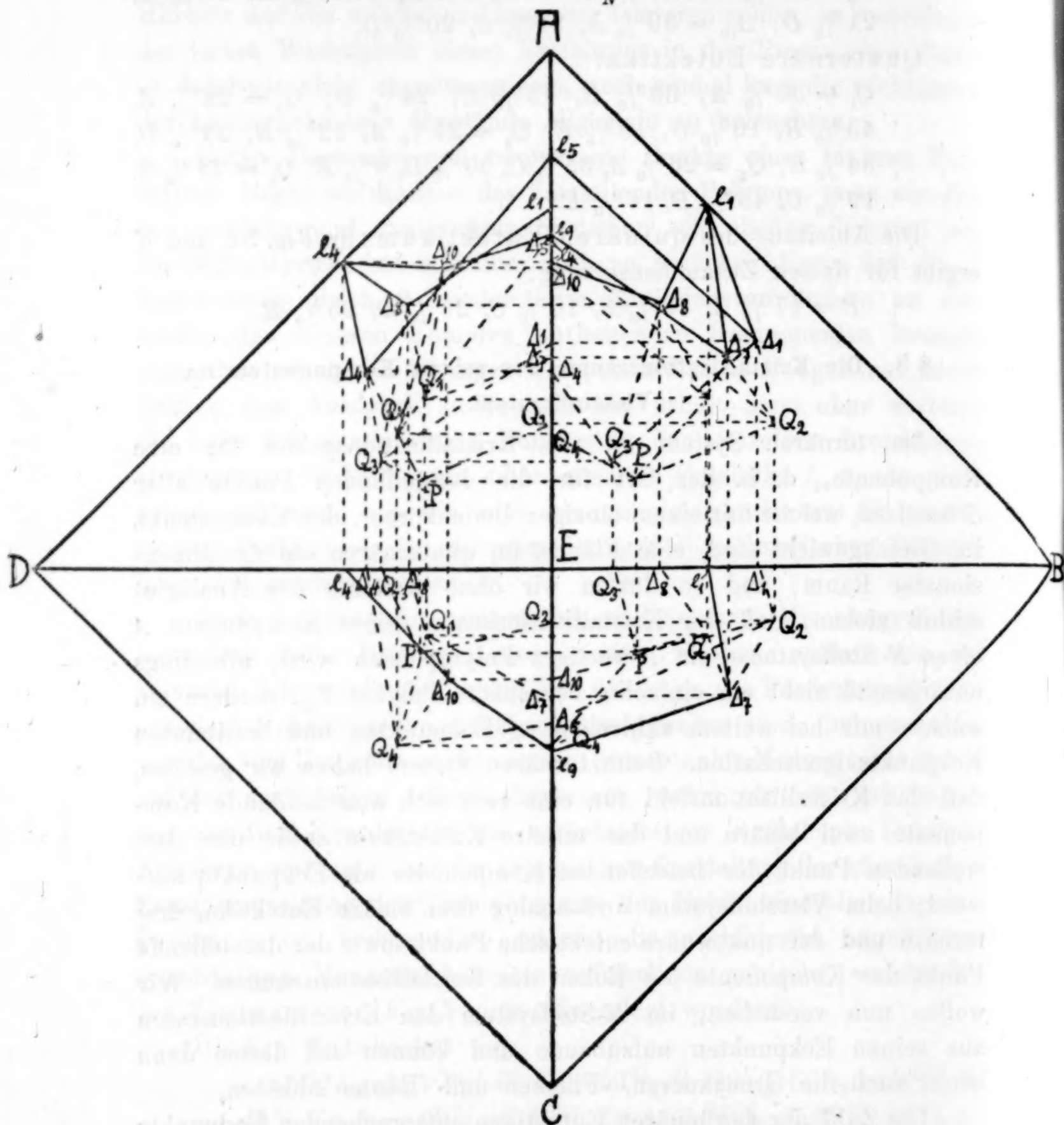


Fig. 6. Kristallisationsraum für  $A$ .

$$E_3 = \binom{N}{3} - \binom{N-1}{3} = \frac{1}{2} (N-1) \cdot (N-2);$$

$$E_4 = \binom{N}{4} - \binom{N-1}{4} = \frac{1}{6} (N-1) \cdot (N-2) \cdot (N-3); \text{ etc. etc.}$$

$$E_k = \binom{N}{k} - \binom{N-1}{k} = \frac{1}{(k-1)!} \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot (N-3) \dots [N-(k-1)].$$



Angewandt auf den in Fig. 5a—c dargestellten speziellen Fall des Fünfstoffsystems haben wir den Kristallisationsraum für die Komponente *A* zu bestimmen aus vier binären, sechs ternären, vier

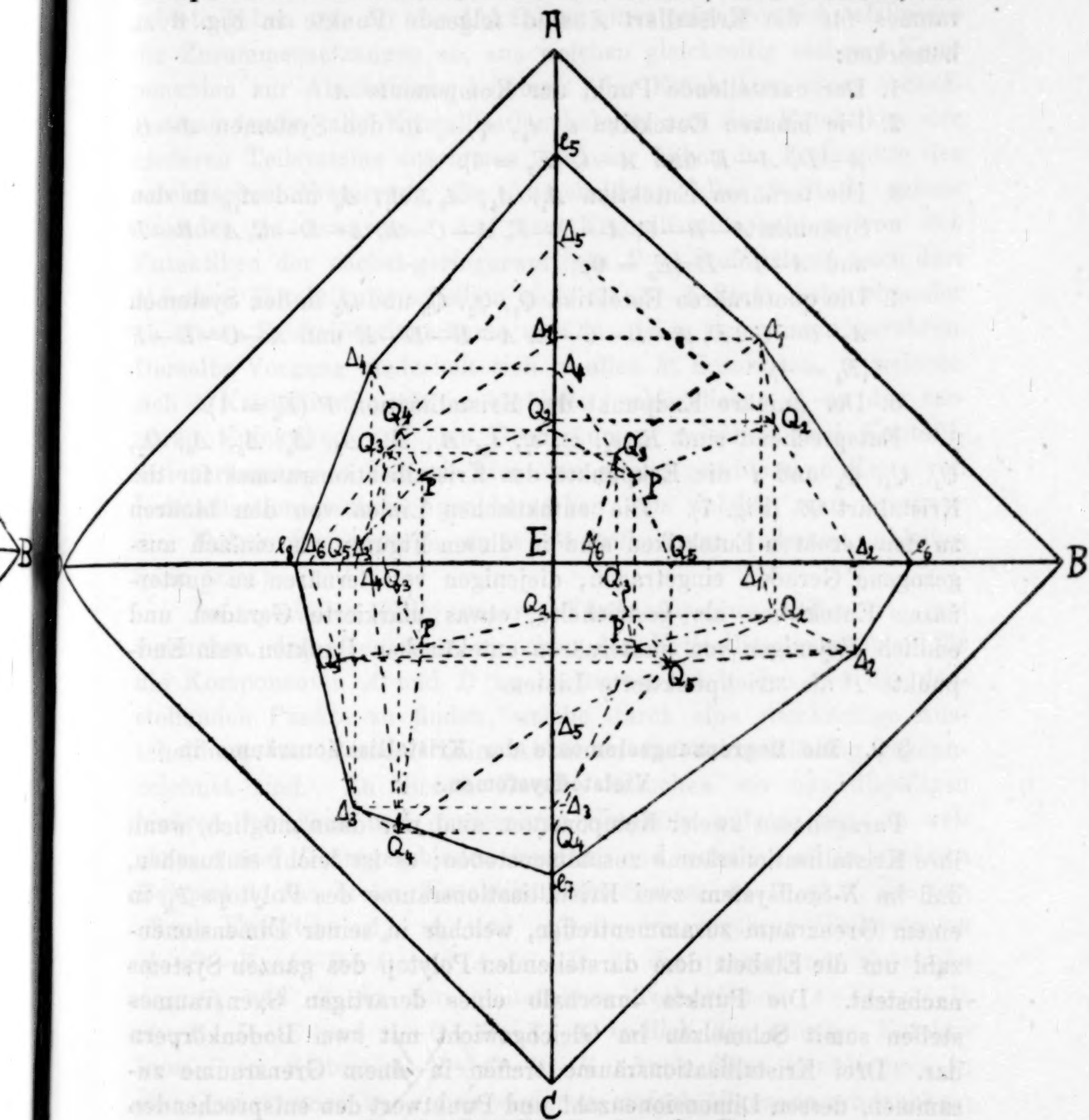


Fig. 7. Kristallisationsraum für *E*.

quaternären und einem quinären Eutektikum sowie endlich dem darstellenden Punkte der Komponente selbst. In Fig. 6 ist der Kristallisationsraum für die Komponente *A* besonders zur Verdeutlichung herausgezeichnet, in Fig. 7 derselbe für die Komponente *E*;

für die Komponenten  $B, C, D$  werden natürlich ähnliche Verhältnisse abgeleitet werden können, desgleichen in der zweiten Darstellungsart des Polytops  $T_5$  (cf. Fig. 5a'). Als Eckpunkte des Kristallisationsraumes für die Kristallart  $A$  sind folgende Punkte in Fig. 6 zu bemerken:

1. Der darstellende Punkt der Komponente  $A$ .
2. Die binären Eutektika  $e_1, e_4, e_5, e_9$  in den Systemen  $A-B, A-D, A-E$  und  $A-C$  ( $E_2 = 4$ ).
3. Die ternären Eutektika  $\Delta_1, \Delta_4, \Delta_5, \Delta_7, \Delta_8$  und  $\Delta_{10}$  in den Systemen  $A-B-C, A-D-E, A-C-E, A-D-C, A-B-D$  und  $A-C-D$  ( $E_3 = 6$ ).
4. Die quaternären Eutektika  $Q_1, Q_2, Q_3$  und  $Q_4$  in den Systemen  $A-B-C-D, A-B-C-E, A-B-D-E$  und  $A-C-D-E$  ( $E_4 = 4$ ).
5. Der quinäre Endpunkt der Kristallisation  $P$  ( $E_5 = 1$ ).

Entsprechend sind  $E, e_5, e_6, e_7, e_8, \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5, \Delta_6, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5$  und  $P$  die Eckpunkte des Kristallisationsraumes für die Kristallart  $E$  (Fig. 7). Die eutektischen Linien von den binären zu den ternären Eutektiken sind in diesen Figuren als einfach ausgezogene Geraden eingetragen, diejenigen von ternären zu quaternären Eutektiken als gestrichelte, etwas markierte Geraden und endlich diejenigen von quaternären eutektischen Punkten zum Endpunkte  $P$  als strichpunktierte Linien.

### § 9. Die Begrenzungselemente der Kristallisationsräume in Vielstoffsystemen.

Paragenesen zweier Komponenten sind nur dann möglich, wenn ihre Kristallisationsräume zusammenstoßen; es ist leicht einzusehen, daß im  $N$ -Stoffsystem zwei Kristallisationsräume des Polytops  $T_N$  in einem Grenzraum zusammentreffen, welcher in seiner Dimensionenzahl um die Einheit dem darstellenden Polytop des ganzen Systems nachsteht. Die Punkte innerhalb eines derartigen Grenzraumes stellen somit Schmelzen im Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern dar. Drei Kristallisationsräume treffen in einem Grenzraume zusammen, dessen Dimensionenzahl und Punktwert den entsprechenden Elementen des Polytops  $T_N$  um zwei Einheiten nachsteht. Allgemein haben  $k$  Kristallisationsräume im  $N$ -Stoffsysteme Grenzräume vom Punktwerte  $N-k+1$  gemeinsam. In dem hier zunächst betrachteten einfachsten Falle, daß nur die  $N$  Komponenten als Bodenkörper auftreten, ist endlich das  $N$ -fache Eutektikum im isobaren



Zustandsdiagramm ein nonvarianter Punkt, in welchem  $N$  Kristallisationsräume zusammenstoßen (s. u.).

Die Grenzlinien, -Flächen und -Räume der Kristallisationsgebiete geben uns für die Abkühlung eines polynären Schmelzflusses die Zusammensetzungen an, aus welchen gleichzeitig mehrere Komponenten zur Abscheidung kommen. Im Eutektikum eines  $N$ -Stoffsystems laufen alle Kristallisationsbahnen aus den Eutektiken der niederen Teilsysteme zusammen, und wir haben im Endpunkte der eutektischen Erstarrung die Ausscheidung aller  $N$  Stoffe nebeneinander zu erwarten. Auf den Kristallisationsbahnen von den Eutektiken der nächst-geringerwertigen  $N-1$ -Stoffsysteme nach dem  $N$ -fachen Eutektikum scheiden sich die  $N-1$  Stoffe nebeneinander ab, deren Kristallisationsräume sich in diesen Grenzlinien berühren. Derselbe Vorgang wiederholt sich in allen  $E_k$  Eutektiken, in welchen sich  $k$  Kristallisationsräume berühren, schließlich z. B. an den ternären Eutektiken und den Grenzlräumen zwischen zwei Kristallisationsräumen, so daß wir hier eine streng geschlossene Kette von Kristallisationserscheinungen bemerken, aus welchen man unschwer die Erstarrungsvorgänge eines  $N$ -Stoffsystems jederzeit ableiten kann (s. u.).

Im speziellen Falle unseres Fünfstoffsystems wollen wir nun versuchen, den Grenzraum zwischen den Kristallisationsräumen für die Komponenten  $A$  und  $D$  zu bestimmen, d. h. den Ort der darstellenden Punkte zu finden, welche durch eine gleichzeitige Ausscheidung von  $A$  und  $D$  beim Abkühlen der Schmelzlösung gekennzeichnet sind. Zu diesem Zwecke brauchen wir nur diejenigen binären, ternären und quaternären Eutektika aufzusuchen, in welchen  $A$  und  $D$  ausgeschieden werden, und erhalten so in unserem Beispiel 1. das binäre Eutektikum im System  $A-D$   $e_4$ ; 2. die ternären Eutektika  $\Delta_4$ ,  $\Delta_8$  und  $\Delta_{10}$  in den ternären Teilsystemen  $A-D-E$ ,  $A-B-D$  und  $A-C-D$ ; 3. die quaternären Eutektika  $Q_1$ ,  $Q_3$  und  $Q_4$  in den quaternären Teilsystemen  $A-B-C-D$ ,  $A-B-D-E$  und  $A-C-D-E$ ; 4. endlich das quinäre Eutektikum  $P$  im System  $A-B-C-D-E$ . Auch diese Beziehungen in den Grenzlräumen kann man wiederum einfach allgemein ausdrücken; wenn  $n$  die Zahl der zusammentreffenden Kristallisationsräume ist, so ist von vornherein klar, daß die Grenzelemente niedrigster Ordnung, d. h. beispielsweise bei zwei Kristallisationsräumen binäre Eutektika, bei drei Kristallisationsräumen ternäre Eutektika usw., in der Einzahl vertreten sein müssen als derjenige eutektische Punkt, in wel-

chem die  $n$ -Komponente zusammen ausfallen. Die nächsthöhere Klasse wird bestimmt durch die Differenz  $N-n$ , die nun folgende durch die Zahl der Kombinationen von  $N-n$  Zusammenstellungen mit den übriggebliebenen zu je zweien, also  $\binom{N-n}{2}$  usf.

#### § 10. Das Schwerpunktsprinzip und die Ableitung von Kristallisationsbahnen polynärer Schmelzen.

Die Bestimmung der Kristallisationsbahnen polynärer Schmelzen in einem vieldimensionalen Kristallisationsraum macht nur dann keine erheblichen Schwierigkeiten, wenn man das seit langem wohlbekannte Schwerpunktsprinzip auf diese überträgt. Es ist alsdann die Bestimmung einer Kristallisationsbahn nichts anderes als die Bestimmung einer Resultierenden, welche jeweils im darstellenden Punkte des zu untersuchenden Komplexes angreift und sich zusammensetzt aus den — mechanisch gedachten — parallelen Kräften, deren Angriffspunkte die darstellenden Punkte der Bestandteile des Komplexes sind und in ihren quantitativen Maßen (Längen der darstellenden Strecken) den Mengen dieser Bestandteile proportional sind. In mehrdimensionalen Räumen sind naturgemäß solche Beziehungen auch analytisch unschwer zu formulieren; man findet eine ausgezeichnete Herleitung der hier gültigen Formeln aus den Parametern der gegebenen festen Punkte in dem schon mehrfach erwähnten Werke von P. H. SCHOUTE [Mehrdimensionale Geometrie, I (1902), S. 135 ff.]; wir können uns allerdings in den vorliegenden Ausführungen nicht länger mit diesen Erörterungen befassen. Wir wollen vielmehr unsere Erfahrungen aus Systemen niedriger Punktwerte auf die polynären zu übertragen versuchen, die Übereinstimmung mit dem analytisch allgemein formulierten Schwerpunktsprinzip ergibt sich dann von selbst, und von Fall zu Fall wird man es dann wieder rückwärts anzuwenden imstande sein.

Die Kristallisation aus einem polynären Schmelzkomplex  $T$  wird bei Abkühlung im einfachsten Falle durch Ausscheidung derjenigen Komponente bei Erreichung der Sättigungstemperatur eingeleitet, in deren Kristallisationsraum der darstellende Punkt für  $T$  sich befindet. Die Verbindungsgerade des Punktes  $T$  mit dem darstellenden Punkt des Bodenkörpers ist die Kristallisationsbahn der Schmelze  $T$ . Diese geradlinige Bahn wird so lange durchlaufen, bis sie auf den Grenzraum trifft, welcher den Kristallisationsraum des zuerst ausgeschiedenen Bodenkörpers von demjenigen eines zweiten scheidet. Durch die Abbildung eines Punktes des Polytops  $T_N$  in  $N-1$  Projektionen



(s. o.) haben wir bei mehrdimensionalen Kristallisationsräumen natürlich den darstellenden Punkt  $T$  stets in den  $N-1$  Projektionsarten auch mit den darstellenden Punkten der zuerst abgeschiedenen Kristallart zu verbinden. Auf diese Weise projiziert sich die Kristallisationsbahn in den  $N-1$  Abschnitten auf  $N-1$  verschiedene Weisen, und man muß nun den Grenzraum zwischen dem Kristallisationsraum des genannten Bodenkörpers und der zweiten alsdann sich mit ihm gemeinsam abscheidenden Kristallart mit der Kristallisationsbahn in Zusammenhang zu bringen suchen. Es ist dabei von vornherein klar, daß nur derjenige Grenzraum wirklich von der Kristallisationsbahn getroffen werden kann, welcher unter den gegebenen Umständen tatsächlich der Ausscheidung der zweiten Kristallart entspricht; d. h. die übrigen Grenzräume werden nur gekreuzt, die Kristallisationsbahn liegt also dann außerhalb der letzteren. Die Konstruktion des Durchstoßungspunktes einer Bahn durch einen Grenzraum kann naturgemäß nur dann praktisch erfolgen, wenn man die Natur der zuerst z. B. neben der Komponente  $A$  ausgeschiedenen Kristallart erkannt hat, wenn man z. B. gefunden hat, daß bei einer bestimmten Zusammensetzung des Komplexes  $T$  neben  $A$  sich zuerst  $D$  abscheidet. Auf diese Weise erfährt man, daß die Kristallisationsbahn für  $T$  den Grenzraum zwischen  $A$  und  $D$ , der gegeben ist durch die Eckpunkte  $e_4$ ,  $\Delta_4$ ,  $\Delta_8$ ,  $\Delta_{10}$ ,  $Q_1$ ,  $Q_3$ ,  $Q_4$ , und  $P$  (s. o.), durchsetzen muß. Diesen in unserem Beispiel dreidimensionalen Grenzraum wird man natürlich zweckmäßig sich zerlegt denken in einzelne Teiltetraeder, von denen z. B. das Tetraeder  $Q_1-Q_4-\Delta_{10}-P$  von der Kristallisationsbahn für  $T$  in dem Durchstoßungspunkte  $\varrho$  getroffen werden soll. Gemäß dem oben Ausgeführten wird die Kristallisationsbahn beim Eindringen in dieses Tetraeder durch Abscheidung von Kristallart  $D$  gekennzeichnet. Je nachdem nun im Innern des Grenzraumes die Bahn eine Grenzfläche trifft, wird dann Komponente  $B$ ,  $C$  oder  $E$  hinzutreten. Die Kristallisationsbahn innerhalb des Grenzraumes wird also nicht etwa in der ursprünglichen Richtung  $T_e$  verlaufen, sondern sie wird eine andere bestimmte Richtung einschlagen. In Fig. 8 sind diese Verhältnisse dargestellt; die Kristallisationsbahn  $AT$  trifft das genannte Tetraeder in  $\varrho$  und wendet sich dann auf die Ebene  $\Delta_{10}-Q_4-P$  zu, welche sie im Punkte  $\xi$  trifft; in den beiden unteren Projektionsabschnitten der Fig. 8 ist die Kristallisationsbahn scheinbar durch  $ET$  bestimmt, man erinnere sich aber, daß hier der darstellende Punkt für die Kristallart  $A$  in den Ursprungspunkt  $E$  fallen muß (s. o.) Man erkennt hier auch sofort

eine gewisse Ähnlichkeit der stattfindenden Kristallisationsvorgänge mit den bei quaternären Systemen vorliegenden Verhältnissen; nur daß hier naturgemäß die Zahl der verschiedenen Möglichkeiten be-

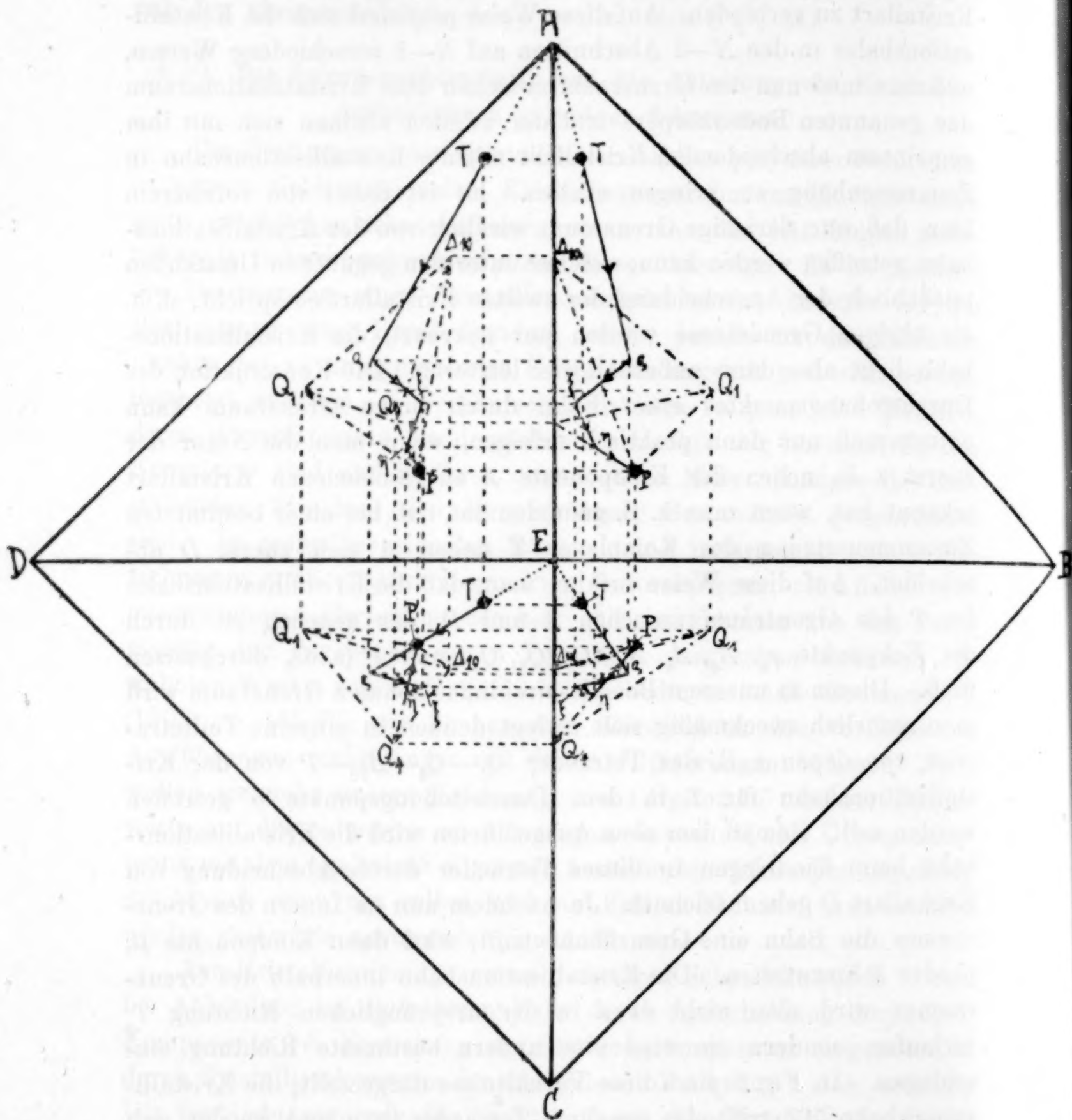


Fig. 8. Kristallisationsbahn in einem quinären System.

deutend größer erscheint. Um nun zu verstehen, welche Kristallart beim Auftreffen der Kristallisationsbahn auf eine Seitenfläche eines Grenzraumes zur Abscheidung kommen muß, ist es zweckmäßig, sich zu vergegenwärtigen, in welchen Grenzelementen drei Kristallisations-



räume im Polytop  $T_N$  zusammenstoßen. Nach dem im vorigen Abschnitt Ausgeführten sind ein ternäres Eutektikum, zwei quaternäre Eutektika und das quinäre Eutektikum die Eckpunkte einer entsprechenden Begrenzungsfigur; in unserem gewählten Beispiel stoßen die Kristallisationsräume für  $A$ ,  $D$  und  $C$  in einem Grenzraum zusammen, welcher das Eutektikum  $\Delta_{10}$  im ternären System  $A-C-D$ , die quaternären Eutektika  $Q_1$  und  $Q_4$  in den Systemen  $A-B-C-D$  und  $A-C-D-E$  und das quinäre Eutektikum  $P$  als Eckpunkte enthält. Dieser Grenzraum ist aber zweidimensional, also eine Fläche, und wenn eine Kristallisationsbahn aus dem Grenzraum für  $A$  und dem Grenzraum zwischen  $A$  und  $D$  auf diese auftrifft, so heißt dies nichts anderes, als daß nun zu den Kristallarten  $A$  und  $D$  auch noch  $C$  zur Abscheidung kommt. Die Kristallisationsbahn innerhalb einer solchen Grenzfläche verläuft nun wie schon bei den ternären und quaternären Systemen bekannt so lange in dieser, bis sie eine Grenzkurve trifft, auf welcher eine neue Kristallart dazutritt; in unserem Beispiel Fig. 8 ist angenommen, daß sie die Linie  $Q_4P$  im Punkte  $\eta$  trafe. Wieder müssen wir nach dem oben Dargelegten uns vor Augen halten, welche Kristallisationsräume in  $Q_4P$  zusammenstoßen, um entscheiden zu können, ob  $B$  oder  $E$  nun zuerst auskristallisiert. Die vier Kristallisationsräume für  $A$ ,  $C$ ,  $D$  und  $B$  haben als Begrenzungselement einen Grenzraum von einer Dimension, dessen Eckpunkte gegeben sind in dem quaternären Eutektikum  $Q_1$  in dem System  $A-B-C-D$  und dem quinären Eutektikum  $P$ ; man sieht, daß die Grenzkurve  $Q_1P$  im gewählten Beispiel nicht in Betracht kommt, daß also während des Verlaufes der Kristallisationsbahn auf  $Q_4P$  die Kristallart  $E$  vor  $B$  ausgeschieden wird, bis im quinären Eutektikum  $P$  auch noch  $B$  vollständig auskristallisiert und der Endpunkt der Erstarrung erreicht ist. In Fig. 8 ist Anfang und Endpunkt der Kristallisation durch einen kleinen Kreis hervorgehoben; zur Verdeutlichung des Kristallisationsverlaufes sind Pfeile in Richtung fallender Temperaturen auf den Bahnabschnitten eingetragen.

Die Betrachtung anderer Kristallisationsbahnen gestaltet sich ganz analog dem hier gewählten Beispiel und wird von Fall zu Fall offenbar keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen. Es erübrigt sich noch zu bemerken, daß nur die Kristallisationsbahn  $T_0$  innerhalb des Kristallisationsraumes für  $A$  eine wirkliche Gerade sein wird; die anderen Teile der genannten Bahn werden dagegen im Allgemeinen mehr oder weniger gekrümmte Linienzüge darstellen, wodurch aber die vorstehend betrachteten Verhältnisse jedenfalls in

ihrem Charakter nicht weiter beeinflußt werden. In diesem Sinne darf man auch nicht außer Acht lassen, daß die in den Figg. 5a—c stets als geradlinig begrenzte Gebilde gezeichneten Teile im Innern des darstellenden Polytops in Wirklichkeit krumme mehrdimensionale Räume sind. Es war natürlich in der Zeichnung zur Erläuterung bis jetzt wohl angängig, diese an sich schwierigeren Umstände durch die anschaulicheren Verhältnisse in linearen Gebilden zu ersetzen.

### § 11. Kongruente und inkongruente Erstarrungsvorgänge in Vielstoffsystemen.

Von der Diskussion der Drei- und Vierstoffsysteme her dürfte es wohl allgemein bekannt sein, daß im Falle der inkongruenten, d. h. unter Zersetzung erfolgenden Schmelzung einer Verbindung oder dergleichen im Vielstoffsystem der darstellende Punkt der inkongruenten Kristallart außerhalb ihres zugehörigen Kristallisationsraumes fallen muß. Hierbei liegt also z. B. der darstellende Punkt der zu untersuchenden Schmelze  $T$  und derjenige der zuerst ausgeschiedenen Kristallart  $A$  auf derselben Seite des Grenzraumes, auf welcher auch der darstellende Punkt der inkongruent schmelzenden Verbindung  $X$  gelegen ist. Nach dem Schwerpunktsprinzip ist nun die Kristallisationsbahn  $T\rho$  bei ihrem Verlauf gegen den Kristallisationsraum für  $X$  dadurch bestimmt, daß sie in derselben Ebene wie die Punkte  $A$ ,  $T$  und  $X$  liegen muß. Erinnern wir uns, daß die Kristallisationsbahn im Grenzraum eine gekrümmte Linie darstellt (s. o.), so können wir nun ohne weiteres die Tangentenbeziehung anwenden, welche H. E. BOEKE<sup>1)</sup> für Drei- und Vierstoffsysteme bereits geschildert hat. Je nachdem nämlich die Tangente an die Bahn in einem Punkt die Strecke  $AX$  selbst oder nur ihre Verlängerung trifft, ist das einfache Schema



oder das Kreuzschema



erfüllt, wenn  $L$  eine gesättigte Lösung des Grenzraumes und  $L_1$  die sich neu bildende Schmelze darstellt und im zweiten Falle die Komponente  $A$  zur Bildung der Verbindung  $X$  resorbiert wird. Der Verlauf der Kristallisationsbahn im Grenzraum, welchen wir oben ganz allgemein betrachtet hatten, wird hierbei durch die einfache

<sup>1)</sup> Zentralbl. f. Min. usw. 1912, S. 265; Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 98 (1916). 208.



Beziehung geregelt, daß ein Temperaturmaximum an derjenigen Stelle des Grenzraumes auftreten muß, in welcher die Gerade  $AX$  dieselbe trifft (Punkt  $M$  in Fig. 9). Die Reaktion im Grenzraum, welche wir hier unter Aufzehrung der Komponente  $A$  verlaufen lassen, wird dann ein Ende erreichen können, wenn  $A$  aufgezehrt ist und die Tangente an die Grenzkurve in  $S$  den darstellenden Punkt der Ausgangsschmelzlösung  $T$  erreicht hat (s. Fig. 9).

In der Natur wird oft die Resorption durch Absinken oder Überkrustungsvorgänge verhindert werden; in solchen Fällen hat man wie bei niederen Systemen einen Verlauf der Kristallisationsbahn bis in den Kristallisationsraum für  $B$  zu erwarten. Der theoretische Verlauf einer Kristallisationsbahn im vollständigen Gleichgewichte wird dagegen

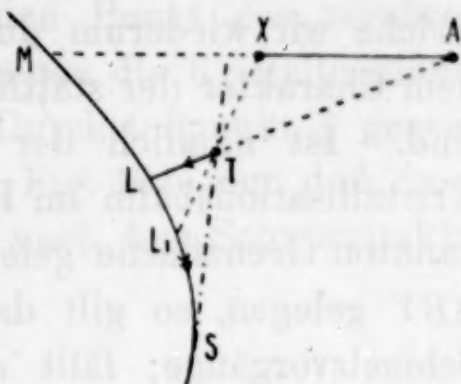


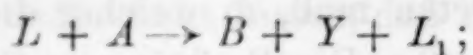
Fig. 9.

durch die im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Umstände geregelt werden, d. h. beim Auftreffen auf eine Grenzfläche oder eine Grenzkurve neue Kristallarten im Bodenkörper bedingen. Sollte der darstellende Punkt einer Schmelze  $T$  gerade auf der Strecke  $AX$  liegen, so haben wir gewissermaßen ein binäres System vor Augen, dessen Erstarrung bei konstanter Temperatur erfolgt, wenn  $A$  und  $X$  kongruente Phasen sind; ist einer dieser Bestandteile, z. B.  $X$  aber nur inkongruent schmelzbar, so ist die Möglichkeit eines dem binären Übergangspunkte entsprechenden Phänomens gegeben, solange noch die andere Kristallart  $A$ , resorbiert wird. Verschwindet aber die resorbierte Phase vor der Erstarrung des Schmelzrestes, so kommt wieder der polynäre Charakter des Systems zum Vorschein, und die Kristallisationsbahn wird vom Durchstoßpunkt für die Schmelze  $L$  (s. o.) wiederum einen nach den oben gegebenen Gesichtspunkten abzuleitenden Verlauf nehmen können.

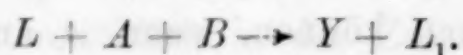
Ganz analoge Verhältnisse trifft man an, wenn etwa die Kristallarten  $A$  und  $B$  kongruent schmelzen, eine an dritter Stelle ausgeschiedene  $Y$  aber inkongruente Schmelzerscheinungen zeigt; es trifft alsdann die anfangs normal verlaufende Kristallisationsbahn auf eine Grenzfläche zwischen drei Kristallisationsräumen. Hierbei sind die Möglichkeiten von Reaktionen schon etwas manigfaltigere als in den Grenzräumen, bei Kongruenz aller drei Kristallarten  $A$ ,  $B$  und  $Y$  ist das Reaktionsschema einfach gegeben durch die Beziehung



eine einfache Inkongruenz entspricht dem Schema



und endlich eine doppelte Inkongruenz dem Reaktionsbilde



Die darstellenden Punkte für  $A$ ,  $B$  und  $Y$  liegen in einer Ebene, welche wir wiederum durch eine einfache Tangentenbeziehung mit dem Charakter der stattfindenden Reaktionen zu verknüpfen imstande sind. Ist nämlich der Durchstoßpunkt  $S$  der Tangente an eine Kristallisationsbahn im Punkte  $L_1$ , welche ja innerhalb der oben genannten Grenzfläche gelegen sein muß, auch innerhalb des Dreiecks  $ABY$  gelegen, so gilt das Schema für die einfache Kongruenz der Schmelzvorgänge; fällt aber dieser Durchstoßpunkt außerhalb des genannten Dreiecks, so erkennt man zwei Möglichkeiten, je nachdem

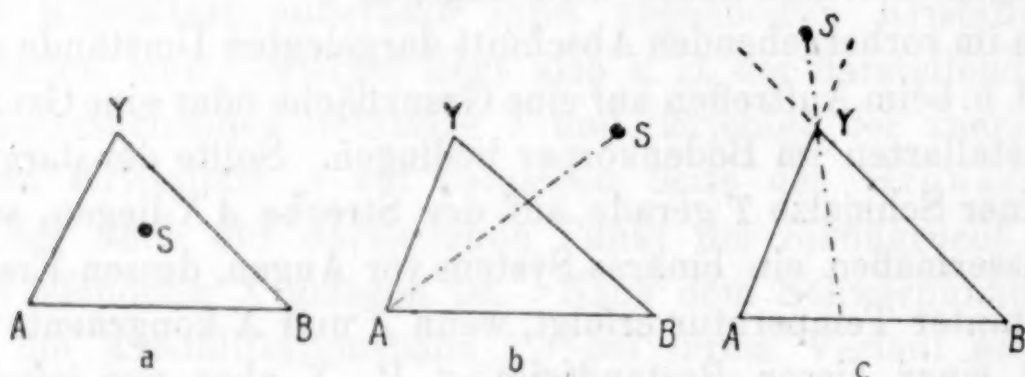


Fig. 10.

dieser gegenüber einem Eckpunkte oder einer Seite des Dreiecks  $ABY$  liegt. In Fig. 10a—c sind diese drei möglichen Lagen skizziert; man erkennt, daß in Fig. 10b der Eckpunkt  $A$  der unter Resorption verschwindenden Kristallart angehört (einfache Inkongruenz), während in Fig. 10c die Eckpunkte gegenüber dem Durchstoßpunkt  $S$  den gleichzeitig aufgezeehrten Kristallarten  $A$  und  $B$  entsprechen (doppelte Inkongruenz). Bei der Verfolgung von Kristallisationsbahnen können hier nun die interessanten Fälle eintreten, daß z. B. bei einfacher Inkongruenz zuerst die resorbierte Kristallart  $A$  verschwindet, wobei dann die Bahn in dem Grenzraum zwischen den Kristallisationsräumen für  $B$  und  $Y$  weitergeht; bei doppelter Inkongruenz kann  $A$  oder  $B$  zuerst verschwinden, so daß je nachdem die Kristallisationsbahn in die Grenzräume zwischen den Kristallisationsräumen für  $B$  und  $Y$  oder für  $A$  und  $Y$  einbiegt. In diesen Fällen wird immer dann die Resorption durch Mangel an der verschwindenden Kristallart aufhören, wenn die Ebene der Dreiecke  $BYL_1$  oder  $AYL_1$  den darstellenden Punkt  $T$  des Komplexes erreicht. Liegt dieser zufällig



in der Ebene des schon genannten Dreiecks  $ABY$ , so verhält sich das ganze System zunächst wie ein ternäres; der Schmelzrest  $L_1$  verschwindet dann auch vollständig, wenn der Durchstoßpunkt  $\xi$  (s. o.) der Kristallisationsbahn durch die Grenzfläche zwischen den Kristallisationsräumen für  $A$ ,  $B$  und  $Y$  wiederum innerhalb dieser gelegen ist. Eine einfache Überlegung zeigt freilich, daß dieser Spezialfall nur bei Koinzidenz von  $\xi$  und dem darstellenden Punkt des ternären Eutektikums  $\Delta_{A,B,Y}$  möglich ist. Trifft dagegen die Kristallisationsbahn das Dreieck  $ABY$  derart, daß der Durchstoßpunkt  $\xi$  gegenüber einem Eckpunkt  $A$  liegt (ganz wie in Fig. 10b, nur daß dann  $\xi$  an die Stelle des Punktes  $S$  träte), so ist nach dem Schwerpunktsprinzip das Reaktionsschema



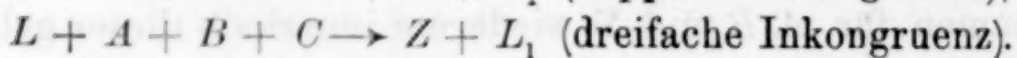
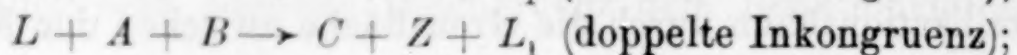
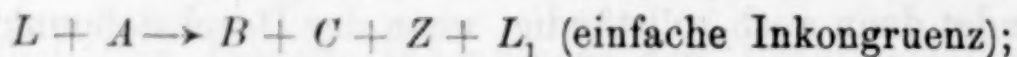
zu erwarten. Wird nun die Schmelzlösung  $\xi$  vor  $A$  aufgezehrt, so erstarrt alles wie in einem ternären System zu einem Gemenge von  $A + B + Y$ ; wird aber  $A$  vorher verschwinden, so geht die Kristallisationsbahn in den Grenzraum zwischen den Kristallisationsräumen von  $B$  und  $Y$  über, und es kann sich dann der polynäre Charakter der ganzen Erscheinung dadurch schließlich doch noch zeigen, daß beim Auftreffen auf andere Grenzelemente, z. B. gegen den Kristallisationsraum für eine Kristallart  $D$  eine neue Möglichkeit zur Ausscheidung im Bodenkörper eröffnet wird. Für den Fall endlich, daß  $\xi$  gegenüber den Eckpunkten  $A$  und  $B$  des Dreiecks  $ABY$  liegt (s. Fig. 10c), ist die Möglichkeit verschiedener Erscheinungen eine dreifache, indem beim Verschwinden der Schmelze  $\xi$  alles zu einem Gemenge  $A + B + Y$  erstarrt, oder endlich  $B$  zuerst ausgeht. In letzteren beiden Fällen pflanzt sich dann die Kristallisationsbahn in die Grenzzräume zwischen den Kristallisationsräumen für  $B$  und  $Y$  bzw.  $A$  und  $Y$  fort, wobei wiederum die Möglichkeit neuer nur im Zusammenhang des polynären Systems verständlicher Erscheinungen vorliegt.

Auch beim Auftreffen der Kristallisationsbahn auf Grenzkurven, welche nach dem früher dargelegten vier Kristallisationsräume im Fünfstoffsystem, allgemein  $N-1$  Kristallisationsräume im  $N$ -Stoffsystem scheiden, können inkongruente Erscheinungen verschiedener Art vorkommen. Der einfachste Verlauf im Falle der Kongruenz sämtlicher vier ( $N-1$ ) Kristallarten ist gekennzeichnet durch das Schema



im Prinzip ist dieses ja schon im vorhergehenden Abschnitt be-

sprochen. Inkongruente Schmelz- und Erstarrungsvorgänge können nun im Fünfstoffsystem noch auf folgende Arten stattfinden:



Wieder vermögen wir mit Hilfe der anschaulichen Schwerpunktsbeziehung die Lage der Punkte  $\eta$  (s. o.) auf den Grenzkurven zu

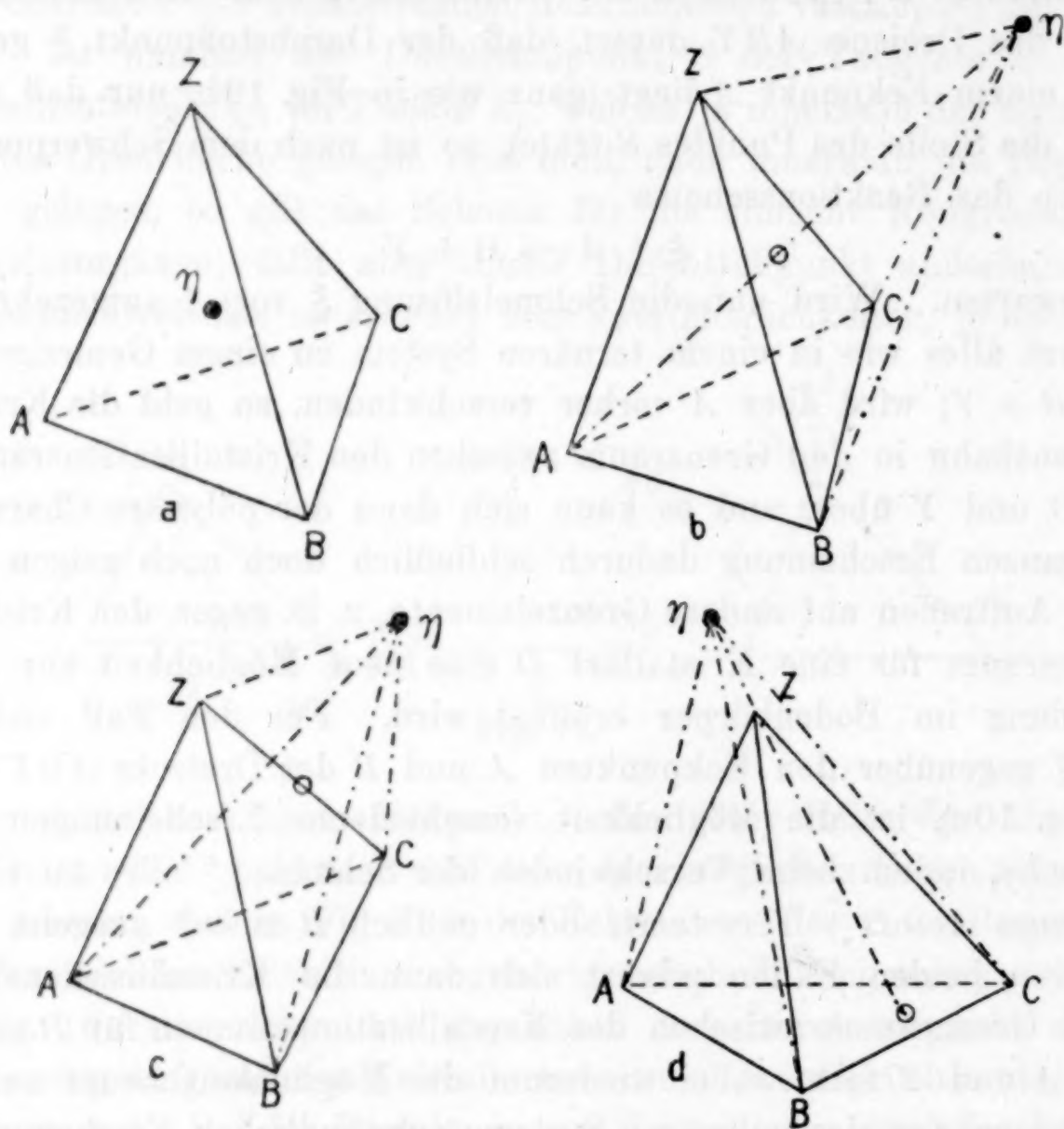


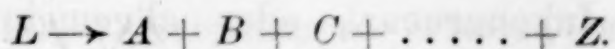
Fig. 11a bis 11d.

den darstellenden Punkten  $A, B, C$  und  $Z$  in jedem Falle anzugeben. Sind alle vier Kristallarten kongruent schmelzbar, so liegt offenbar  $\eta$  innerhalb desjenigen Tetraeders, an dessen Ecken die darstellenden Punkte der genannten Körper gelegen sind (s. Fig. 11a—d). Einem einfachen inkongruenten Verhältnis entspricht eine Lage von  $\eta$  gegenüber einem Punkte des Tetraeders, z. B. in Fig. 11b gegenüber  $A$ , einer doppelten Inkongruenz eine solche gegenüber einer Kante desselben, z. B. in Fig. 11c gegenüber  $AB$ , einer dreifachen Inkongruenz eine solche gegenüber einer Seitenfläche des Tetraeders, z. B.



in Fig. 11d gegenüber dem Dreieck  $ABC$ . Wird im Falle der einfachen Inkongruenz die Schmelzlösung zuerst verzehrt, und liegt  $T$  im Tetraeder  $AB CZ$ , so erstarrt alles zu einem Gemenge von  $A + B + C + Z$ , so daß also ein quaternäres System vorzuliegen scheint. Verschwindet aber  $A$  zuerst, und liegt also  $T$  außerhalb des Tetraeders, so offenbart sich wieder der polynäre Charakter des Ganzen durch Übergang der Kristallisationsbahn in neue Grenzelemente, in welchen andere Kristallarten zu den vorher beobachteten hinzutreten müssen. Im Falle der doppelten Inkongruenz kann man drei verschiedene Fälle unterscheiden, je nachdem der Schmelzrest zuerst verschwindet (also  $T$  im Tetraeder liegt) oder  $A$  oder  $B$  zuerst verzehrt wird ( $T$  außerhalb des Tetraeders gelegen ist), so daß hier wiederum neue polynäre Erscheinungen auftreten können. Im Falle der dreifachen Inkongruenz sind sogar vier verschiedene Möglichkeiten je nach der Lage von  $T$  zum Tetraeder  $AB CZ$  vorhanden, welche sich ohne weiteres nach dem Vorstehenden ableiten lassen. Wir erkennen auch die große Ähnlichkeit dieser unter Voraussetzung des vollständigen Gleichgewichts diskutierten Verhältnisse mit denjenigen, welche H. E. BOEKE bei den quaternären für die invarianten Punkte im Vierstoffsystem besprochen hat. Im unvollständigen Gleichgewicht werden die Kristallisationsbahnen jeweils nach dem Grade der Inkongruenz neue Bahnen einschlagen, wie man sich jetzt leicht klar machen kann.

Endlich wollen wir die Verhältnisse in Vielstoffsystemen kennen lernen, welche an invarianten Punkten uns begegnen können. Sind wir bis jetzt unserem speziellen unmittelbarer anschaulichen Beispiel eines Fünfstoffsystems gefolgt, so dürfen wir auch ohne Bedenken ganz allgemeine Betrachtungen anschließen, welche nach dem Vorhergehenden uns ohne weiteres verständlich erscheinen. Es können im  $N$ -Stoffsystem  $N$  verschiedene Arten von invarianten Punkten vorkommen, von denen einer dem Eutektikum entspricht, in welchem also folgende Reaktion sich abspielt:



Ferner sind  $N-1$  Arten der Inkongruenz möglich, welche je nach der Anzahl der resorbierten Phasen als einfach, doppelt, dreifach usw.  $(N-1)$ -fach inkongruente invariante Punkte darstellen, in denen Reaktionen des allgemeinen Schemas



stattfinden. Der Verlauf der Temperaturen nach den invarianten

Punkten hin und von diesen weg wird am einfachsten durch schematische Darstellungen gegeben, wie sie s. Z. H. E. BOEKE für die invarianten Punkte des Vierstoffsystems gezeichnet hat. In den Fig. 12 a — e sind entsprechend die fünf Arten für ein Fünfstoffsystem dargestellt. In Fig. 12a entspricht die im Mittelpunkt dargestellte Schmelzlösung  $L$  der niedrigsten überhaupt möglichen Temperatur mit isotroper Phase, ist also der Kristallisationsendpunkt, während in Fig. 12b der invariante Punkt verlassen wird, sowie die Kristallart  $A$  aufgezehrt bzw. durch Absinken oder Überkrustung der Reaktion entzogen ist. In Fig. 12c schlägt die Kristallisationsbahn, je nachdem  $A$  oder  $B$  zuerst aufgezehrt ist, die eine oder andere Richtung nach tieferen Temperaturen ein; in den Figg. 12d und e sind endlich noch weitere Kristallisationswege je nach Art der erfolgten Resorption vor auszusehen. Die verschiedene Lage des darstellenden Punktes der ur-

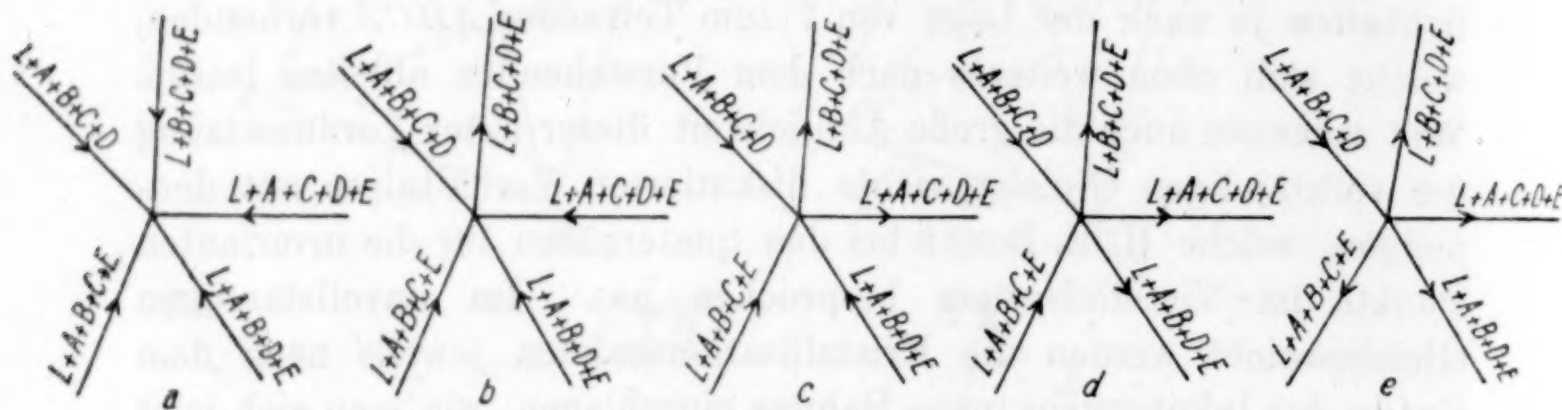


Fig. 12a bis 12e.

sprünglichen Schmelzmischung  $T$  gegen dasjenige vierdimensionale Gebilde, welches als Eckpunkte die darstellenden Punkte der auftretenden Kristallarten enthält, bedingt eine große Anzahl von Einzelfällen. Zunächst ist es wichtig, die Lage der im Punkte  $L$  dargestellten Schmelze in Bezug auf jenes Polytop zu betrachten; es sind hier  $N$  Möglichkeiten vorhanden: entweder liegt  $L$  innerhalb des genannten Polytops (Kongruenz aller Kristallarten), oder es liegt  $L$  gegenüber einem Eckpunkte (einfache Inkongruenz), oder gegenüber einer Kante (doppelte Inkongruenz), oder gegenüber einer Seitenfläche (dreifache Inkongruenz), oder allgemein gegenüber einem Grenzraum vom Punktwerte  $k$  ( $k$ -fache Inkongruenz), worin  $k$  höchstens die Zahl  $N-1$  erreichen kann. Als Kriterium der verschiedenen Lagen des Punktes  $L$  gegenüber dem Polytop der Kristallarten in der graphischen Darstellung dient die Art, in welchen Grenzelementen desselben die Verbindungslinien, -ebenen und -räume von  $L$  mit den Eckpunkten, -kanten und -räumen des Polytops dieses durchsetzen. Im Falle der einfachen Inkongruenz bei einem Fünfstoffsystem wird



also z. B. die Verbindungslinie von  $L$  mit  $A$  das Polytop  $ABCDE$  im Grenzraum  $BCDE$  treffen; bei doppelter Inkongruenz wird entsprechend die Verbindungsebene von  $L$  mit allen Punkten die Seitenfläche  $CDE$  durchsetzen, bei dreifacher Inkongruenz der Verbindungsraum von  $L$  mit allen Punkten des Dreiecks  $ABC$  die Kante  $DE$  enthalten. Endlich wird bei vierfacher Inkongruenz das Tetraeder  $ABCD$  innerhalb des Verbindungsraumes von  $L$  mit den Punkten des Grenztetraeders  $ABCD$  durch die Linie von  $L$  nach dem Eckpunkt  $E$  getroffen werden müssen. Alle diese Fälle lassen sich zeichnerisch mit Hilfe der verallgemeinerten BIEBERBACH'schen Konstruktion ohne weiteres lösen und bedürfen wohl nach dem Ausgeführten keiner näheren Erläuterung. Zur Beurteilung der verschiedenen Möglichkeiten bei der Erstarrung eines polynären Schmelzflusses sei hier noch hinzugefügt, woran man erkennen kann, ob eine Schmelze  $L$  in einem invarianten Punkte vollständig erstarrt oder ob durch Resorption neue Verhältnisse entstehen. Im Falle der Kongruenz ist ja von vornherein klar, daß  $T$  und  $L$  innerhalb des darstellenden Polytopes der verschiedenen Kristallarten liegen muß. Bei einfacher Inkongruenz sind zwei Möglichkeiten zu beachten, je nachdem der darstellende Punkt des Ausgangsschmelzkomplexes  $T$  innerhalb oder außerhalb desselben liegt; im ersteren Falle erstarrt in  $L$  alles zu einem Gemenge der  $N$ -Kristallarten; im zweiten Falle wird diejenige Kristallart vor der Schmelze aufgezehrt, welche in der Darstellung gegenüber  $L$  liegt, so daß die Kristallisationsbahn  $L$  verläßt. Bei doppelter Inkongruenz sind drei Möglichkeiten vorhanden, je nach Lage von  $T$  und  $L$  innerhalb des Polytops oder außerhalb desselben, wobei auch eine Lage diesseits oder jenseits von  $L$  in Betracht kommt. Im ersten Falle erstarrt alles in  $L$ , sonst verläßt die Kristallisationsbahn den Punkt  $L$  in der oben (s. Fig. 12c) schematisch angedeuteten Weise. Liegt allgemein  $k$ -fache Inkongruenz vor, so sind  $k + 1$  Fälle möglich je nach Lage von  $T$  und  $L$  gegeneinander, so daß entweder alles zu einem Gemenge aller  $N$ -Kristallarten erstarrt, oder je nach Verschwinden einer resorbierten Phase einer der  $k$  verschiedenen Kristallisationswege zu tieferen Temperaturen eingeschlagen werden kann. In dieser allgemeinsten Form lassen sich alle polynären Verbindungen in ihren Kristallisationseigenschaften beurteilen, und die mannigfachen binären, ternären usw. Verbindungen des einzelnen Falles erscheinen im  $N$ -Stoffsystem dann nur noch als Spezialfälle, deren Betrachtung jeweils keinen prinzipiellen Schwierigkeiten mehr begegnen kann.

## § 12. Die Isothermen im Vielstoffsystem.

Verbindet man in der graphischen Darstellung eines Vielstoffsystems alle diejenigen darstellenden Punkte, welche gleiche Temperaturen besitzen, untereinander, so ist der Ort derselben ein isothermer Raum, welcher in bezug auf seine Dimensionenzahl sich von dem darstellenden Polytop und den Kristallisationsräumen für die einzelnen Bestandteile um die Einheit unterscheidet. Die Isotherme um eine polynäre Verbindung, welche isoliert innerhalb des Vielstoffsystems im Polytop  $T_N$  sich darstellt, ist der mehrdimensionale Kugelraum von  $N-2$  Dimensionen, dessen Projektionen in der gewählten Darstellungsart in Gestalt von  $N-1$  Kreisen gefunden werden. Die Isothermen um eine Verbindung von  $N-1$  Komponenten, desgl. von  $N-2$  etc. sind vieldimensionale Abschnitte derartiger Kugelräume, der Isothermenraum für eine Komponente ein sphärisches  $N-1$ -Eck der genannten Dimensionenzahl. In erster Annäherung dürfen wir hier ruhig kugelförmige, also ebenmäßige Krümmung der Isothermenräume annehmen, in Wirklichkeit werden wir es natürlich stets mit stetig gekrümmten, aber komplizierteren Oberflächen zu tun haben. In Fig. 13a ist der Isothermenraum um eine Komponente des Fünfstoffsystems gegeben, und in den Figg. 13b—e sind die entsprechenden von binären, ternären, quaternären und quinären Verbindungen schematisch skizziert. Auf den Grenzlräumen des  $N$ -Stoffsystems ist eine wichtige Beziehung zwischen der Temperatur und der Lage der darstellenden Punkte der Kristallarten gegeben durch die Maximalbeziehung nach W. GIBBS, welche aussagt, daß die Verbindungslinie zweier darstellender Punkte von zwei Kristallarten, deren Kristallisationsräume zusammenstoßen, die „Konjugationslinie“, den Grenzraum stets in einem Maximum der Temperatur trifft. Für das quaternäre System hatte H. E. BOEKE gezeigt, daß demzufolge die Isothermen auf einer Grenzfläche angenähert konzentrische Kreise um den Durchstichpunkt der Konjugationslinie darstellen; allgemein können wir uns so ausdrücken, daß die Isothermen in einem Grenzraum zwischen zwei Kristallisationsräumen Kugelgebilde der Dimension  $N-3$ , also z. B. Kugelschalen beim Fünfstoffsystem darstellen. Die Temperatur fällt in allen Richtungen von dem genannten Maximum aus, so daß beim Auftreffen einer Kristallisationsbahn in einem Punkte  $\rho$  die Schmelzlösung sich unter Abscheidung der zweiten Kristallart von dem Maximum entfernen muß (vgl. oben). Auch im Falle der Inkongruenz einer Kristallart wird die Verlängerung einer Verbindungsstrecke



der darstellenden Punkte der beiden Kristallarten den Grenzraum in einem Temperaturmaximum treffen. Ein Schmelzkomplex, dessen

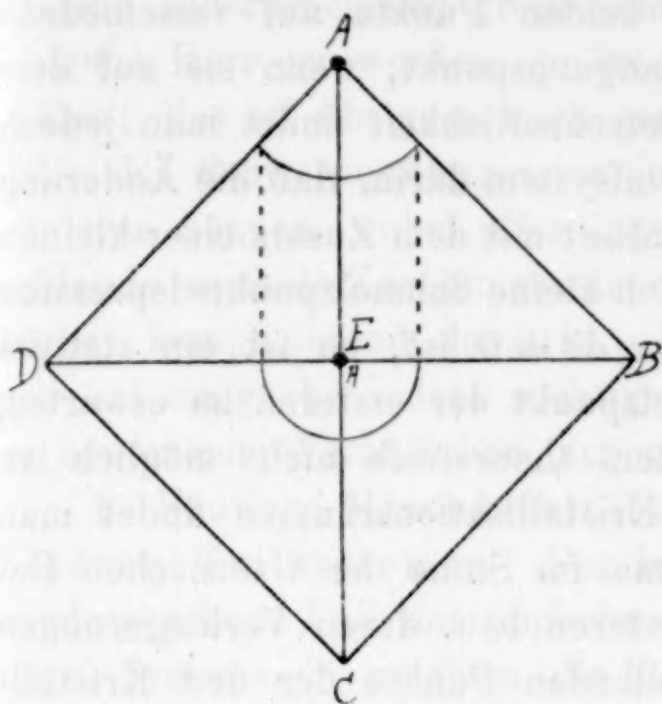
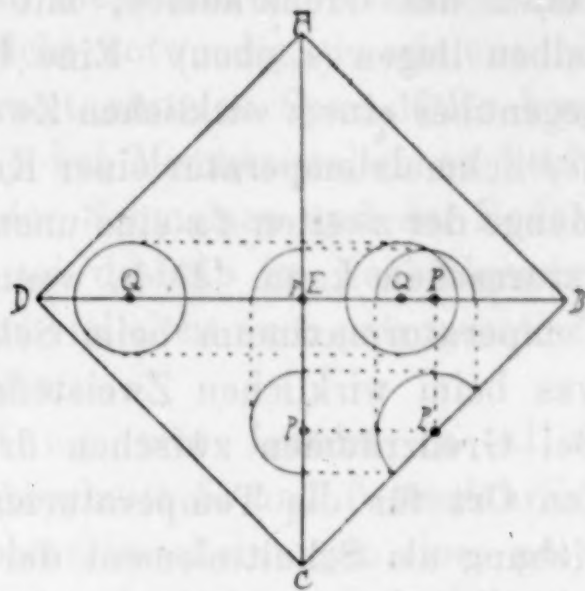
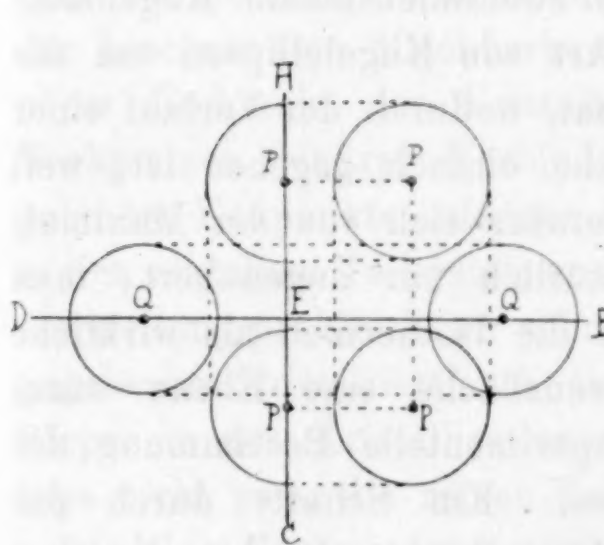
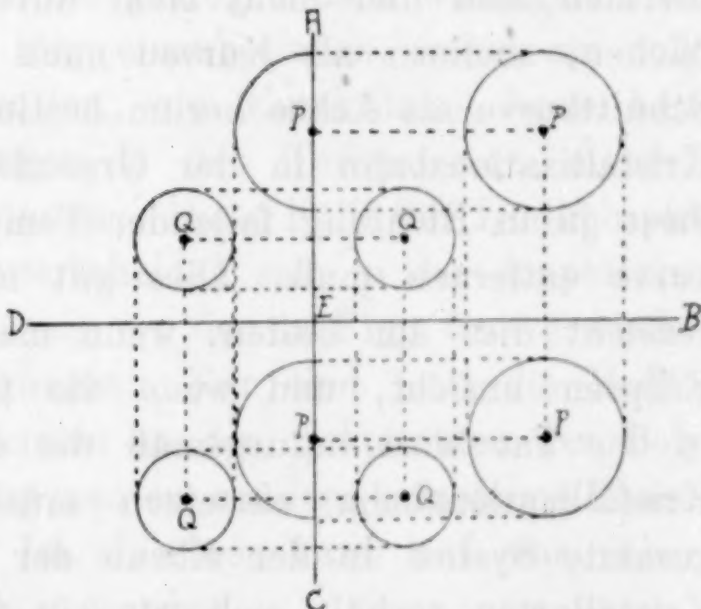
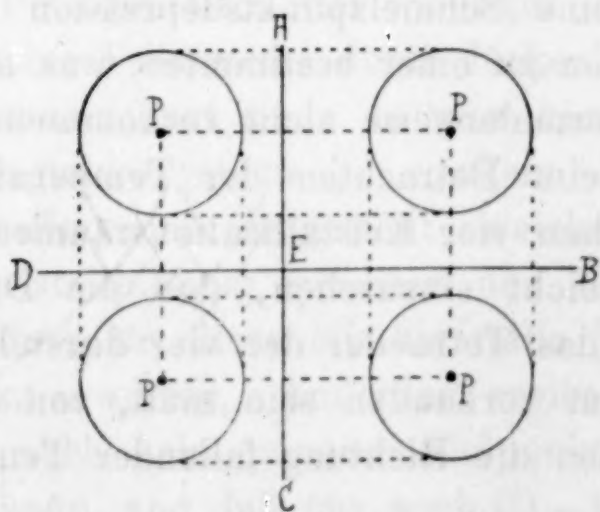


Fig. 13a. Isotherme für A.

Fig. 13b. Isotherme für  $P = B_m C_n$   
 $Q = D_r E_s$ Fig. 13c. Isotherme für  $P = A_m B_n C_q$   
 $Q = B_r D_s E_t$ Fig. 13d. Isotherme für  $P = A_m B_n C_r E_s$   
 $Q = A_x B_y C_s D_w$ Fig. 13e.  
Isotherme für  $P = A_m B_n C_q D_r E_s$ .

Zusammensetzung auf die Strecke zwischen zwei darstellenden Punkten zweier Kristallarten fällt, verhält sich wie ein binäres System mit Eutektikum, wenn die letzteren beiden Punkte auf verschiedene Seiten des Grenzraumes, mit Übergangspunkt, wenn sie auf derselben liegen (s. oben). Eine Unterschiedlichkeit findet man jedoch gegenüber einem wirklichen Zweistoffsystem darin, daß die Änderung der Schmelztemperatur einer Kristallart mit dem Zusatz einer kleinen Menge der zweiten  $dx$  eine unendlich kleine Schmelzpunktsdepression verursachen kann. D. h. wenn  $dx/dt = 0$  ist, so ist ein stetiges Temperaturmaximum beim Schmelzpunkt der ersteren zu erwarten, was beim wirklichen Zweistoffsystem theoretisch nicht möglich ist. Bei Grenzräumen zwischen drei Kristallisationsräumen findet man den Ort für die Temperaturmaxima im Sinne der GIBBSSchen Beziehung als Schnittelement der ersteren bzw. deren Verlängerungen mit der Ebene durch die darstellenden Punkte der drei Kristallarten. Im Fünfstoffsystem ist dieser Ort eine Kurve, und die Isothermen sind hier nicht mehr durch zweidimensionale Kugeloberflächen, sondern als Kurven nach Art von Kugelellipsen um die Schnittkurve als Achse herum bestimmt, wodurch der Verlauf einer Kristallisationsbahn in der Grenzfläche einfach gegeben ist, weil diese ja in Richtung fallender Temperatur sich von der Maximalkurve entfernen muß. Dies gilt natürlich nur angenähert; man versteht dies am besten, wenn man die Isothermen als wirkliche Ellipsen ansieht, und wenn die Grenzfläche eine Ebene wäre; in der Tat wird naturgemäß die experimentelle Bestimmung der Kristallisationsbahn einsetzen müssen. Ein Schnitt durch das gesamte System in der Ebene der darstellenden Punkte der drei Kristallarten verhält sich wie ein ternäres System; auch hier ist eine Abweichung von wirklich ternären Verhältnissen gegeben durch eine unendlich kleine Schmelzpunktsdepression  $dt/dx$  bei Zusatz fremder Kristallarten zu einer bestimmten, was auch beim wirklich ternären System normalerweise nicht vorkommen sollte.

Endlich ist beim Betrachten der Temperaturverhältnisse auf Grenzkurven zwischen vier Kristallisationsräumen nach der GIBBSSchen Beziehung leicht einzusehen, daß am Durchstoßpunkt der Grenzkurve durch das Tetraeder der vier darstellenden Punkte ein Temperaturmaximum vorhanden sein muß, von dem aus auf allen Kristallisationsbahnen die Richtung fallender Temperatur abgeleitet werden kann.



## § 13. Mischkristallbildung in Vielstoffsystemen.

Die Möglichkeit der Mischkristallbildung in polynären Systemen ist eine außerordentlich große, und es wäre kaum der ungeheueren Aufgabe Herr zu werden, wollte man diese alle im einzelnen darstellen; dies ist übrigens auch gar nicht notwendig, da wir uns mit Hilfe des Schwerpunktsprinzips jederzeit einzelne Spezialfälle konstruieren können, wobei allerdings die bei Mischkristallen zu beobachtende variable Zusammensetzung der Schmelzen und der Bodenkörper komplizierend dazutritt. Es sei deshalb im Nachfolgenden nur auf einige besonders wichtige und vielleicht auch petrogenetisch zu erwartende Verhältnisse eingegangen.

1. Binäre Mischkristallbildung mit Lücke in allen binären Teilsystemen. Der im Abschnitt 5. und 6. ausführlich wiedergegebene Fall der einfachen Schmelzerscheinungen eines polynären Systems, in welchem alle Komponenten rein auskristallisieren, wird in natürlichen Verhältnissen wohl kaum einmal vorkommen; eher könnte man daran denken, die petrogenetisch wichtigen Fälle der beschränkten Mischbarkeit hier einzubeziehen, wobei ein polynärer Endpunkt der Kristallisation, ein Eutektikum, bzw. beim Vorkommen binärer Verbindungen in den Teilsystemen mehrere polynäre Endpunkte auftreten können. Diese Fälle der Isodimorphie in den einzelnen Teilsystemen unterscheiden sich in der graphischen Darstellung praktisch nur sehr wenig von den in Figg. 5a—c wiedergegebenen Kristallisationsbedingungen. Nur sind jetzt die Bodenkörper in den Kristallisationsräumen an den Eckpunkten des Polytops nicht mehr die reinen Komponenten, sondern anisotrope Phasen variabler Zusammensetzung. Im einzelnen kann auf eine nähere Darstellung hier füglich verzichtet werden.

2. Lückenlose Mischkristallbildung in den binären Teilsystemen. Petrogenetisch viel wichtiger ist der Fall, daß im  $N$ -Stoffsystem einzelne Teilsysteme durch lückenlose Isomorphie der Komponenten gekennzeichnet sind; es wäre hier z. B. an die Einbeziehung des Plagioklassystems zu denken. In Fig. 14 ist der Fall eines Fünfstoffsystems dargestellt, welchen man bei unbeschränkter Mischkristallbildung zwischen den Komponenten  $A$  und  $B$  erhält; es ist dann für diese Mischkristalle  $[A, B]$  nur ein Kristallisationsraum zu erwarten. Außerdem ergibt eine einfache Überlegung, daß dann auch kein quinärer Endpunkt der Kristallisation mehr vorkommen kann, und daß nur noch  $\binom{5}{2} - 1 = 9$  binäre Eutektika,  $\binom{5}{3} - 3 = 7$  ternäre Eutektika und  $\binom{5}{4} - 3 = 2$  quaternäre

Eutektika auftreten können; diese sind in der Fig. 14 zur Verdeutlichung der Zusammengehörigkeit mit einem Teilsystem durch dieselben Buchstaben und Mengenverhältnisse wie in Fig. 5 bezeichnet

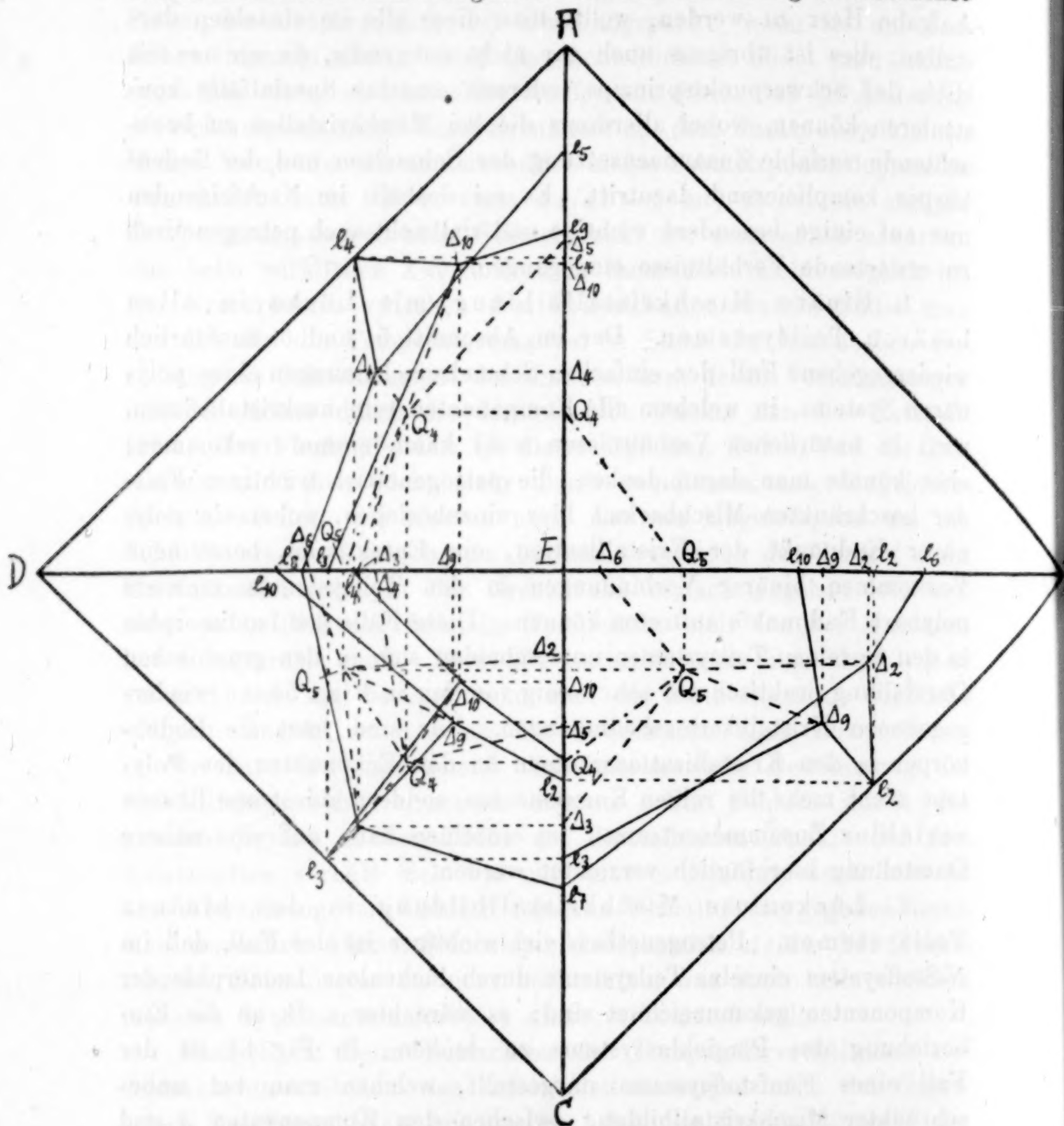


Fig. 14. Binäre Mischkristalle  $[A, B]$  im quinären System.

als  $e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, e_7, e_8, e_9, e_{10}$ , bzw.  $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5, \Delta_6, \Delta_9, \Delta_{10}$  und endlich  $Q_4$  und  $Q_5$ . Es gibt alsdann auch nur vier Kristallisationsräume für  $C, D, E$  und die Mischkristalle  $[A, B]$ , welche durch sechs Grenzzonen, vier Grenzflächen und eine Grenzkurve



voneinander geschieden sind; wie in einem Vierstoffsystem ist hier die eine Grenzkurve unter Umständen durch ein Temperaturmaximum oder -minimum ausgezeichnet. Die Kristallisationsbahnen im Kri-

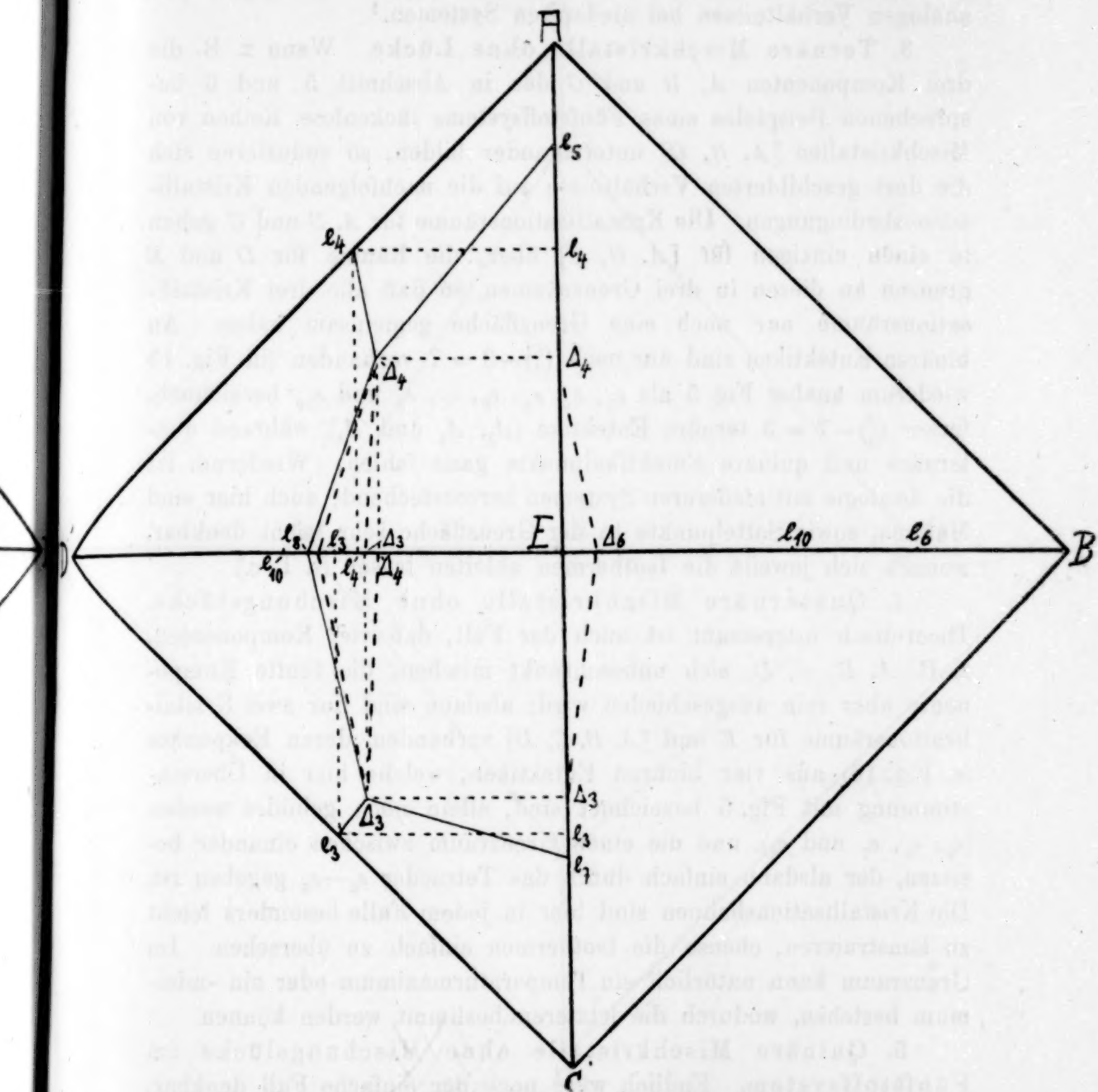


Fig. 15. Ternäre Mischkristalle  $[A, B, C]$  im quinären System.

stallisationsraum der Mischkristalle sind bei Annahme der petrogenetisch viel wichtigeren fraktionierten Kristallisation Kurven, an welchen die Tangente jeweils zum darstellenden Punkt der im Gleichgewicht mit der Lösung befindlichen Mischkristalle hinzeigt.

Das Vorkommen einer unüberschreitbaren Linie als Verbindungslinie eines etwa vorkommenden Minimums in der Mischkristallreihe  $[A, B]$  mit dem Minimum der Grenzkurve entspricht im Prinzip den analogen Verhältnissen bei niedrigeren Systemen.<sup>1</sup>

3. Ternäre Mischkristalle ohne Lücke. Wenn z. B. die drei Komponenten  $A, B$  und  $C$  des in Abschnitt 5 und 6 besprochenen Beispiels eines Fünfstoffsystems lückenlose Reihen von Mischkristallen  $[A, B, C]$  untereinander bilden, so reduzieren sich die dort geschilderten Verhältnisse auf die nachfolgenden Kristallisationsbedingungen. Die Kristallisationsräume für  $A, B$  und  $C$  gehen in einen einzigen für  $[A, B, C]$  über, die Räume für  $D$  und  $E$  grenzen an diesen in drei Grenzlücken, so daß alle drei Kristallisationsräume nur noch eine Grenzfläche gemeinsam haben. An binären Eutektiken sind nur noch  $\binom{5}{2} - 3 = 7$  vorhanden (in Fig. 15 wiederum analog Fig. 5 als  $e_3, e_4, e_5, e_6, e_7, e_8$  und  $e_{10}$  bezeichnet), ferner  $\binom{5}{3} - 7 = 3$  ternäre Eutektika ( $\Delta_3, \Delta_4$  und  $\Delta_6$ ), während quaternäre und quinäre Eutektikalpunkte ganz fehlen. Wiederum ist die Analogie mit niedrigeren Systemen hervorstechend; auch hier sind Maxima, sowie Sattelpunkte in der Grenzfläche sehr leicht denkbar, wonach sich jeweils die Isothermen ableiten lassen (s. l. c.).

4. Quaternäre Mischkristalle ohne Mischungslücke. Theoretisch interessant ist auch der Fall, daß vier Komponenten, z. B.  $A, B, C, D$ , sich unbeschränkt mischen, die fünfte Komponente aber rein ausgeschieden wird; alsdann sind nur zwei Kristallisationsräume für  $E$  und  $[A, B, C, D]$  vorhanden, deren Eckpunkte (s. Fig. 16) aus vier binären Eutektiken, welche hier in Übereinstimmung mit Fig. 5 bezeichnet sind, allein noch gebildet werden ( $e_5, e_6, e_7$  und  $e_8$ ), und die einen Grenzraum zwischen einander besitzen, der alsdann einfach durch das Tetraeder  $e_5 - e_8$  gegeben ist. Die Kristallisationsbahnen sind hier in jedem Falle besonders leicht zu konstruieren, ebenso die Isothermen einfach zu übersehen. Im Grenzraum kann natürlich ein Temperaturmaximum oder ein -minimum bestehen, wodurch die letzteren bestimmt werden können.

5. Quinäre Mischkristalle ohne Mischungslücke im Fünfstoffsystem. Endlich wäre noch der einfache Fall denkbar, daß alle Komponenten sich lückenlos mischen, so daß ein einziger Kristallisationsraum entsteht, der im darstellenden Polytop gegeben ist. In diesem lassen sich Isothermen und Kristallisationsbahnen

<sup>1</sup> Vgl. H. E. BOEKE, *Z. f. anorg. u. allgem. Ch.* 98 (1916), 221 u. „Grundl. d. ph.-ch. Petr.“ 1915, S. 132, Fig. 69.



konstruieren; da jedoch dieser Fall in der Natur nur höchst selten vorkommen wird, — wenn wir ein oxydisches System betrachten, wohl überhaupt niemals — so erübrigt sich ein näheres Eingehen darauf.

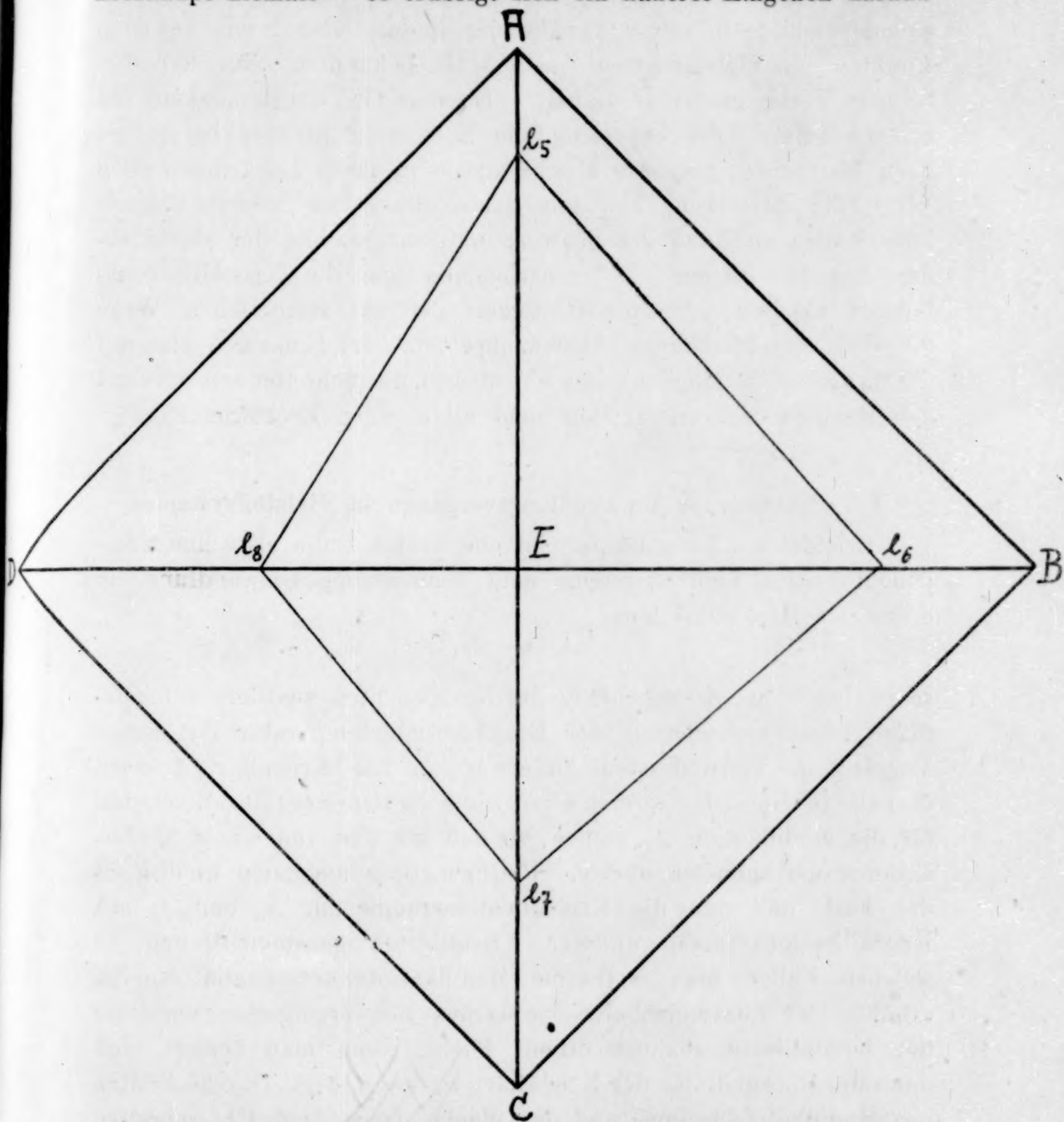


Fig. 16. Quaternäre Mischkristalle  $[A, B, C, D]$  im quinären System.

6. Polynäre Mischkristalle mit Mischungslücke. Die sehr zahlreichen Fälle, in denen man einzelne Mineralien als Mischkristalle in polynären oxydischen Systemen auffassen darf, sind besonders durch die analytisch-statistische Behandlung derartiger Pro.

bleme nähergerückt. Es wird nach diesem Verfahren versucht, die Begrenzung derartiger Mischungsgebiete, welche sich bei der graphischen Darstellung des Analysenmaterials als krumme mehrdimensionale Gebilde in erster Annäherung finden lassen, mit gewissen Punkten im Vielstoffsystem, also z. B. bekannten oder hypothetischen Verbindungen innerhalb desselben in Zusammenhang zu bringen. Sollte die experimentelle Forschung in absehbarer Zeit dazu übergehen, polynäre Mischkristalle in ihren Lücken auf dem Wege der Erstarrung aus dem Schmelzflusse zu untersuchen, so könnte man an Hand des Schwerpunktprinzipes und der vorstehenden Angaben immer die Grenzelemente und die Kristallisationsbahnen ableiten, also die Gültigkeit der auf statistischem Wege aufgefundenen Mischungsräume nachprüfen. Im Einzelnen hier auf die theoretischen Möglichkeiten einzugehen, überschreitet selbstredend den Rahmen der vorliegenden mehr allgemeinen Erörterungen.

#### § 14. Enantiotrope Umwandlungsvorgänge in Vielstoffsystemen.

Erleidet ein Bodenkörper, im einfachsten Falle also eine Komponente eines Vielstoffsystems eine enantiotrope Umwandlung im Sinne des Reaktionsbildes:



so ist bei reiner Ausscheidung der Komponenten aus dem Schmelzflusse keine Veränderung der Gleichgewichtstemperatur für diesen Vorgang im Vielstoffsystem zu erwarten. Die Kristallart  $A_{\alpha}$  wird deshalb in einem isothermen Grenzraum an den Kristallisationsraum für die Modifikation  $A_{\beta}$  stoßen, so daß wir hier von einem Modifikationsraum sprechen dürfen. Petrogenetisch ungemein wichtig ist der Fall, daß nun die Kristallisationsräume für  $A_{\alpha}$  und  $A_{\beta}$  mit Kristallisationsräumen anderer Kristallarten zusammentreffen, in welchen Fällen man isotherme Modifikationsflächen und -kurven erhält. Der Zusammenhang des daraus sich ergebenden Verlaufes der Kristallisationsbahnen erhellt leicht, wenn man erwägt, daß dann die Umwandlung der Kristallart  $\alpha \rightarrow \beta$  beim Durchschreiten des Modifikationsraumes und der -fläche, bzw. beim Überschreiten von Modifikationskurven vor sich geht, ganz wie dies H. E. BOEKE (l. c.) für Vierstoffsysteme gezeigt hatte. Bei Mischkristallen werden die Modifikationsräume natürlich abgeändert, so daß dann recht komplizierte Erscheinungen vorkommen können, deren Darstellung hier jedoch noch nicht versucht werden soll.



### Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die graphische Darstellung von Vielstoffsystemen und der sich in ihnen abspielenden thermischen Vorgänge unter allen Umständen durch die Beziehung auf mehrdimensionale Räume gelingt, welche man nach den Prinzipien der darstellenden Geometrie auf einer Bildebene wiedergeben kann. Der Aufbau eines Vielstoffsystems aus niedereren Teilsystemen erfolgt dabei nach streng gültigen Gesetzen.

2. Die graphische Darstellung von Punkten, Linien, Flächen und Räumen als Teilen des darstellenden vieldimensionalen Gebildes wird in ihren theoretischen Prinzipien erläutert, desgleichen wird die Anwendung solcher Konstruktionen auf die Probleme der polynären heterogenen Systeme gegeben, und es wird gezeigt, wie die quantitative Ermittlung von Zusammensetzungen innerhalb des Systems jederzeit erfolgen kann.

3. Das vollständige Beispiel eines quinären Systems, in welchem alle Komponenten in reinem Zustande auskristallisieren, wird zeichnerisch und theoretisch durchgeführt.

4. Die Kristallisationsräume der Komponenten im gewählten Beispiele werden in ihren Begrenzungselementen eingehend besprochen, wobei besonderes Gewicht auf die Ermittlung der Anzahlbeziehungen in diesen zur Komponentenzahl in den zugrundeliegenden Vielstoffsystemen gelegt wird.

5. Mit Hilfe des Schwerpunktprinzipes werden die Kristallisationsbahnen in Vielstoffsystemen besprochen, wobei die Untersuchung der Durchdringungselemente durch die Grenzzräume von besonderer Bedeutung ist.

6. Ganz allgemein werden die Möglichkeiten inkongruenter Vorgänge im Vielstoffsystem neben den gewöhnlich betrachteten kongruenten erörtert; der Wichtigkeit solcher Prozesse in den natürlichen Systemen entsprechend werden besonders die Bedingungen bei fraktionierter Kristallisation und Überkrustung reaktionsfähiger Kristallarten berücksichtigt.

7. Die Isothermen in Vielstoffsystemen werden charakterisiert, die GIBBSsche Maximalbeziehung wird auf die vorkommenden Grenzzräume angewendet, wobei zum Teil theoretisch wichtige Verhältnisse angetroffen werden.

8. Die Mischkristallbildung in Vielstoffsystemen wird in großen Zügen charakterisiert, und es wird an Hand einiger typischer Spezial-

fälle die Behandlung der hier möglichen komplizierteren Verhältnisse gezeigt.

9. Auf die Art, wie sich Modifikationsänderungen in Vielstoffsystemen äußern, wird kurz hingewiesen.

Bei Abfassung dieser Arbeit erfreute ich mich des sehr geschätzten Interesses und freundlicher Ratschläge der Herren Prof. Dr. H. E. BOEKE und Prof. Dr. L. BIEBERBACH; ich danke an dieser Stelle den genannten Herren für ihre Mühewaltung auf das Herzlichste.

**Frankfurt a. M., Mineralog.-petrograph. Institut d. Univ., im Februar 1917.**

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1917.



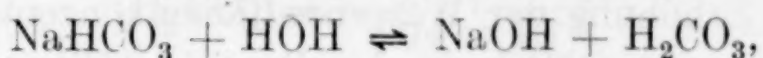
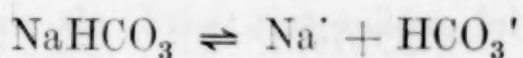
## Die Titrierung der Kohlensäure und ihrer Salze.

Von I. M. KOLTHOFF.

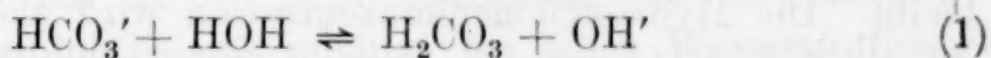
Mit 1 Figur im Text.

Die Titrierung der Kohlensäure als einbasische Säure mit Phenolphthalein als Indikator ist zuerst von R. B. WARDER<sup>1</sup> angegeben worden. Später haben viele Autoren auf die Mangelhaftigkeit des Umschlages hingewiesen. Bevor wir hierauf näher eingehen, wollen wir die Sache erst vom theoretischen Standpunkte betrachten und untersuchen, ob ein scharfer Umschlag auf Phenolphthalein zu erwarten ist.

Das entstehende Endtiterprodukt ist Natriumbikarbonat, das in wäßriger Lösung elektrolytisch und hydrolytisch gespalten ist:



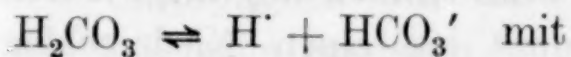
oder



Hieraus ergibt sich, daß

$$[\text{OH}^-] \times [\text{H}_2\text{CO}_3] = K \times [\text{HCO}_3^-] \quad (2)$$

welche Konstante der hydrolytischen Dissoziation  $K_1$  zu berechnen ist aus der bekannten Dissoziationskonstante der Kohlensäure als einbasische Säure, wofür die folgende Gleichung gilt:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3.04 \times 10^{-7} \quad (3)$$

(bei 18°)

Hieraus finden wir, daß

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_2}.$$

<sup>1</sup> WARDER, *Amer. Chem. Journ.* **3** (1881), 55.

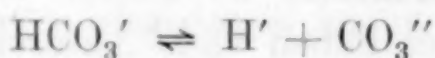
<sup>2</sup> WALKER and CORMACK, *Journ. Chem. Soc.* **77** (1900), 8.

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (2) ein, so finden wir, daß

$$K_1 = \frac{[\text{OH}'] \times [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3']} = \frac{[\text{OH}'] \times [\text{H}']}{K_2} = \frac{K_w}{K_2} = 3.94 \times 10^{-8} \quad (\text{bei } 18^\circ) \quad (4)$$

Wenn man nun auf Grund dieser Gleichung die Hydroxylionenkonzentration in einer Bikarbonatlösung berechnet und dabei annimmt, daß  $[\text{OH}'] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$ , so findet man für beide einen Wert  $2 \times 10^{-4} \sqrt{N}$ , welcher nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Dies kommt daher, daß in einer Bikarbonatlösung die Tendenz der Kohlensäure, sich als zweibasische Säure zu spalten, sich geltend macht.

Für die zweite Stufe der Kohlensäure gilt:



mit einer Dissoziationskonstante

$$K_3 = \frac{[\text{H}'] \times [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \times 10^{-11} \quad (5)$$

Auf dieser Weise werden in einer Bikarbonatlösung auch Wasserstoffionen abgespalten, deren absolute Konzentration zwar sehr gering ist, jedoch sehr viel größer sein wird, als sich aus der Gleichung (1) ergibt. Diese Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration geschieht nun auf Kosten der  $[\text{OH}']$ , da das Produkt  $[\text{H}'] \times [\text{OH}']$  konstant bleibt. Die Hydroxylionenkonzentration wird also viel kleiner sein als die freie Kohlensäurekonzentration in einer Bikarbonatlösung.

Dies ist nun tatsächlich von Mc Coy<sup>2</sup> bestätigt worden. Er maß kolorimetrisch die Hydroxylionenkonzentration in einer 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung und fand einen Wert von  $3 \times 10^{-6}$ , welcher korrespondiert mit einer Wasserstoffionenkonzentration von  $0.4 \times 10^{-8}$  (bei 25°). Die Gegenwart der  $\text{CO}_3$ -Ionen in einer Bikarbonatlösung, welche 0.1-n. ist, wird sehr einfach angezeigt durch eine Barium- oder Calciumlösung, womit sie einen Niederschlag gibt.

Weil nun die Hydroxylionenkonzentration in einer Bikarbonatlösung bekannt ist, können wir aus Gleichung (3) die  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Konzentration einfach ableiten:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}'] \times [\text{HCO}_3']}{K_2}$$

<sup>1</sup> AUERBACH und PICK, *Arbeit. Kais. Gesundh.-A.* **38** (1911), II.

<sup>2</sup> Mc COY, *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 512.



Rechnen wir nun, daß eine 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung einen Dissoziationsgrad von 0.9 hat, so wird

$$[\text{HCO}_3'] = 9 \times 10^{-2}$$

und

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{0.4 \times 10^{-8} \times 9 \times 10^{-2}}{3.04 \times 10^{-7}} = 1.18 \times 10^{-3},$$

also viel größer als  $[\text{OH}']$ .

Diese Berechnung läßt sich auch einfach aus der bekannten Hydrolysekonstante von Karbonat ableiten.

Aus den gefundenen Werten kann man die Folgerung machen, daß eine 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung noch eben alkalisch auf Phenolphthalein reagieren wird. Das Umschlagsintervall der Phenolphthaleine liegt bekanntlich zwischen den Wasserstoffexponenten 8 und 10, d. h. daß eine  $[\text{OH}'] = 1 \times 10^{-6}$  sich mit dem genannten Indikator noch eben erkennen läßt durch schwache Rosafärbung, während in einer 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung  $[\text{OH}'] = 3 \times 10^{-6}$ .

Bei der Titration von Karbonatlösung bis Bikarbonat mit Salzsäure bis farblos auf Phenolphthalein, macht man also einen Fehler, der berechnet werden kann aus der Gleichung (3):

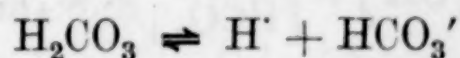
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}'] \times [\text{HCO}_3']}{3.04 \times 10^{-7}}.$$

Wenn wir nun mit Mc Coy (l. c.) annehmen, daß das Umschlagsintervall des Phenolphthaleins anfängt bei einer Wasserstoffionenkonzentration von  $1 \times 10^{-8}$ , und denken wir uns, auszugehen von einer 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung, worin also  $[\text{HCO}_3'] = 9 \times 10^{-2}$ , so wird in obenstehender Gleichung:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{10^{-8} \times 9 \times 10^{-2}}{3.04 \times 10^{-7}} = 3 \times 10^{-3}.$$

Ursprünglich war die  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.18 \times 10^{-3}$ ; sie ist also um das 2.59fache gestiegen.

Man muß also eine Menge Salzsäure hinzusetzen, welche  $(3 - 1.18) \times 10^{-3} = 1.82 \times 10^{-3}$  Mol. Kohlensäure in Freiheit bringen. Die Menge  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  steigt nun proportional der zugefügten Menge Säure, und man kann nun nach der Gleichung (3):



mit der kleinen Dissoziationskonstante  $K_2$  annehmen, daß für jedes zugefügte Wasserstoffion praktisch ein  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  gebildet wird. Die zweite Dissoziation der Kohlensäure mit der sehr kleinen Dissoziations-

konstante  $K_3$  kann in diesem Falle natürlich vernachlässigt werden. Wir haben also gefunden, daß man zu einem Liter 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung 1.82 ccm n. Salzsäure hinzusetzen muß, bevor die Farbe des Phenolphthaleins verschwunden ist, d. h. rund 2% mehr als zur Umsetzung von Karbonat in Bikarbonat erforderlich ist.

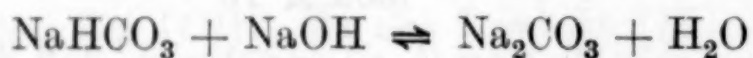
Praktisch stimmt dies nicht ganz genau. Dies rührt daher, daß

1. die Farbe des Phenolphthaleins auch abhängig ist von der Konzentration des Indikators. Hiervon kann man sich sehr leicht an einer Bikarbonatlösung überzeugen;

2. beim Titrieren von Karbonat die Farbe des Phenolphthaleins beim Umschlagspunkte nicht plötzlich zu farblos übergeht, was durch die langsame Gleichgewichtseinstellung verursacht wird;

3. beim Titrieren von Natriumkarbonat entsteht auch Natriumchlorid, das die Dissoziation in der Bikarbonatlösung zurückdrängt.

Umgekehrt kann man zu einer 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung ziemlich viel Lauge zusetzen, bevor die maximale Farbeintensität des Phenolphthaleins auftritt. Nehmen wir an, daß diese Intensität bei einer Wasserstoffionenkonzentration von  $10^{-10}$  liegt, dann ist  $[\text{OH}^-] = 1.2 \times 10^{-4}$ . Wenn man nun Lauge zu einer Bikarbonatlösung zufügt, so können wir die stattfindende Reaktion durch folgende Gleichung vorstellen:



oder



mit anderen Worten

$$\frac{[\text{HCO}_3'] \times [\text{OH}']}{[\text{CO}_3'']} = K_4 \quad (6)$$

Diese  $K_4$  stellt nun nichts anderes als die Hydrolysekonstante einer Karbonatlösung vor und kann aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$K_4 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_3} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{6 \times 10^{-11}} = 2 \times 10^{-4} \quad (7)$$

Aus Gleichung (6) läßt sich ableiten, daß

$$[\text{OH}'] = \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} \times K_4.$$

Wenn  $[\text{OH}']$  also gleich  $1.2 \times 10^{-4}$  ist, ist

$$\frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = \frac{1.2 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-4}} = 0.6.$$



In diesem Falle ist die  $\text{CO}_3''$ -Konzentration also 0.6 der  $\text{HCO}_3'$ -Konzentration.

Nehmen wir an, auszugehen von 1 Liter einer 0.1 molären Natriumbikarbonatlösung, und daß wir derart konzentrierte Lauge hinzufügen, daß das Volumen nicht geändert wird. Wir können nun einigermaßen angenähert berechnen, wieviel Natriumkarbonat sich gebildet hat neben Natriumbikarbonat, wenn die Hydroxylionenkonzentration gleich  $1.2 \times 10^{-4}$  geworden ist. Für jedes Molekül Natriumbikarbonat, das ja verschwindet, bildet sich ein Molekül Natriumkarbonat; die totale Konzentration von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zusammen (d. h. deren gespaltenen und ungespaltenen Teil) bleibt 0.1.

Zudem ist bei  $[\text{OH}'] = 1.2 \times 10^{-4}$

$$\frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 0.6.$$

Nennen wir die totale Konzentration des Natriumbikarbonats nach der Laugezugabe gleich  $x$ , und nehmen wir an, daß der Dissoziationsgrad 0.9 ist (was wir, ohne großen Fehler zu machen, tun können), so wird:

$$[\text{HCO}_3'] = 0.9 x$$

und nach obenstehender Gleichung wird

$$[\text{CO}_3''] = 0.54 x.$$

Nennen wir nun die Konzentration des Natriumkarbonats gleich  $y$  und dessen Dissoziationsgrad  $a$ , so wird

$$[\text{CO}_3''] = a y.$$

Auch in sehr verdünnten Lösungen ist Natriumkarbonat unvollständig dissoziiert. FRARY und NIETZ<sup>1</sup> haben den Dissoziationsgrad von verschiedenen konzentrierten Natriumkarbonatlösungen bestimmt und fanden u. a.

für 0.1-molare Lösung	$a = 0.54$
„ 0.05 „	„ $a = 0.6$
„ 0.02 „	„ $a = 0.673$

Da nun in unserem Falle die Natriumkarbonatkonzentration  $y$  jedenfalls unter 0.1 liegt und größer als 0.02 ist, so können wir, ohne großen Fehler zu machen, die Zunahme des Dissoziationsgrades zwischen diesen Konzentrationen umgekehrt proportional dieser stellen und finden dann, daß

$$a_1 = a_0 \left( 1 + a \frac{c_0}{c_1} \right)$$

$a$  ist annähernd gleich 0.05.

<sup>1</sup> FRARY und NIETZ, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **37** (1915), 2268.

Rechnen wir nun  $c_0 = 0.1$ , so ist  $\alpha_0 = 0.54$  und

$$\alpha_1 = 0.54 \left( 1 + 0.05 \times \frac{0.1}{c_1} \right).$$

Wenn nun die Natriumkarbonatkonzentration gleich  $y$  ist, so ist

$$\text{und wird} \quad \alpha_1 = 0.54 \left( 1 + 0.05 \times \frac{0.1}{y} \right)$$

$$[\text{CO}_3''] = y \left\{ 0.54 \left( 1 + \frac{0.005}{y} \right) \right\} = 0.54 y + 0.54 \times 0.05 = 0.54 x$$

oder

$$y + 0.005 = x.$$

Zudem ist die Summe  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.1$ , also

$$x + y = 0.1.$$

Durch Substitution von  $x$  oder  $y$  ergibt sich, daß

$$x = 0.05025,$$

$$y = 0.049725.$$

Wir finden also, daß in einem Gemische von Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat, dessen totale Konzentration 0.1 molar ist, die Natriumbikarbonatkonzentration annähernd gleich der Natriumkarbonatkonzentration ist, und zwar  $5 \times 10^{-2}$  molär, wenn die  $[\text{OH}^-]$  gleich  $1.2 \times 10^{-4}$  ist.

Hiermit in Übereinstimmung fanden AUERBACH und PICK (l. c.), daß ein Gemisch gleicher Teile 0.2-molärer Lösungen der Salze einen Wasserstoffexponent von  $\pm 10$  hat.

Einfacher wird die obenstehende Ableitung, wenn man annimmt, daß die Natriumkarbonatkonzentration  $1/10$ -molar ist, und daß berechnet werden soll, wie groß die Natriumbikarbonatkonzentration ist, wenn  $[\text{OH}^-] = 1.2 \times 10^{-4}$ .

Der Dissoziationsgrad einer  $1/10$ -molaren Natriumkarbonatlösung ist 0.54, denselben der gesuchten Bikarbonatlösung können wir gleich 0.9 setzen.

Wir finden dann, daß:

$$\frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 0.6$$

$$[\text{CO}_3''] = \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 0.54 = 5.4 \times 10^{-2},$$

$$[\text{HCO}_3'] = \text{NaHCO}_3 \times 0.9,$$



also

$$\frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = \frac{5.4 \times 10^{-2}}{\text{NaHCO}_3 \times 0.9} = 0.6.$$

$$\text{NaHCO}_3 = 0.1.$$

Ein Gemisch einer 0.1-molaren Natriumkarbonatlösung und einer 0.1-molaren Natriumbikarbonatlösung hat also einen  $[\text{OH}'] = 1.2 \times 10^{-4}$ .

Aus obenstehender Ableitung ergibt sich zudem, daß man zu einer Natriumbikarbonatlösung ungefähr die Hälfte Lauge (desselben Titors als die Bikarbonatlösung) hinzufügen muß, bevor die Farbeintensität des Phenolphthaleins maximal ist.

Eine weitere Folgerung ergibt sich noch für die Änderung der  $\text{CO}_3$ -Ionenkonzentration beim Alkalischemachen einer Natriumbikarbonatlösung. Diese nimmt im Anfange nur sehr wenig zu, wodurch u. a. erklärt wird, daß Calcium und Magnesium nicht gefällt werden, wenn man bei einer Kohlensäuretitration im Trinkwasser erst Überschußlauge hinzufügt und später mit Säure zurücktitriert.

Bis jetzt haben wir gesprochen über die Titration der Kohlensäure, umgekehrt wollen wir auch untersuchen, ob es möglich ist, das gebundene Alkali an Kohlensäure zu bestimmen, ohne die Kohlensäure selbst mit zu titrieren. LUNGE<sup>1</sup> hat schon angegeben, daß Methylorange für diesen Zweck sehr brauchbar ist; später bemerkte THOMSON<sup>2</sup>, daß eine solche Titration nicht ganz scharf ist. KÜSTER<sup>3</sup> hat hiervon die theoretische Erklärung gegeben und hat empfohlen, bis zu dem Farbenton zu titrieren, den Methylorange in einer gleich konzentrierten, rein wäßrigen Lösung des Indikators bei anhaltendem Durchleiten von Kohlensäure annimmt. KÜSTER berücksichtigt nicht die Wirkung des entstehenden Neutralsalzes während der Titration; das Salz beeinflußt die Farbe der Methylorange in einer gesättigten Kohlensäurelösung stark nach der sauren Seite; bei Präzisionsarbeiten soll man also zur Vergleichsflüssigkeit gleich viel Neutralsalz hinzufügen als bei der Titration des Karbonates oder Bikarbonates entsteht.

Daß der Umschlag auf Methylorange nicht scharf ist, kommt wohl hierdurch, daß eine bei Atmosphärendruck gesättigte wäßrige Kohlensäurelösung schon eine so große Wasserstoffionenkonzentration hat, daß der Indikator hierdurch auf Zwischenfarbe gefärbt wird.

<sup>1</sup> LUNGE, *Ber.* **11** (1878), 1944.

<sup>2</sup> THOMSON, *Zeitschr. f. anal. Chem.* **29** (1885), 224.

<sup>3</sup> KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 127.

Die molare Konzentration einer bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck gesättigten Kohlensäurelösung ist  $\pm 1/22$ . Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure  $K_2$  ist  $3.04 \times 10^{-7}$ , in einer gesättigten Kohlensäurelösung ist

$$H^2 = \text{ca. } 1/20 \times 3 \times 10^{-7}$$

$$H = 1.23 \times 10^{-4} \quad p_H = 3.912.$$

Das Umschlagsintervall der Methylorange liegt nun zwischen  $p_H = 3.1$  und  $4.4$ . Eine gesättigte Kohlensäurelösung wird eine Zwischenfarbe geben.

Das Umschlagsintervall des Dimethylaminoazobenzols dahingegen liegt zwischen  $p_H = 2.9$  und  $4.4$ ; es ist also zu erwarten, daß der letztgenannte Indikator besser brauchbar ist für die Titration der Karbonate als Methylorange. Die Indikatoren, welche ein Umschlagsintervall haben, das zwischen dem des Phenolphthaleins und des Dimethylamidoazobenzols (oder Methylorange) liegt, sind unbrauchbar für die Titration der an Kohlensäure gebundenen Alkalien. Dies ergibt sich auch sehr übersichtlich aus der Neutralisationskurve von Kohlensäure mit Lauge. Die Wasserstoffionenkonzentration von Kohlensäure- und Bikarbonatgemischen bekannter Zusammensetzung ist einfach zu berechnen, da

$$[H] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3]} \times 3.10^{-7}.$$

### Experimenteller Teil.

Die Wasserstoffionenkonzentration von Gemischen von 0.1-n.  $NaHCO_3$  und 0.1-n.  $HCl$  wurde kolorimetrisch bestimmt mit Hilfe des Methylrots und der Azolithmine als Indikatoren. Zu 50 ccm Bikarbonat wurden verschiedene Mengen 0.1-n. Salzsäure hinzugefügt und gleich nach dem Mischen die H-Ionenkonzentration kolorimetrisch bestimmt mit Phosphatlösungen als Vergleichsflüssigkeiten. Die Resultate sind in untenstehender Tabelle angegeben, zudem sind die nach obenstehender Gleichung berechneten Werte für den Wasserstoffexponenten angegeben. Bei der Berechnung ist für den Dissoziationsgrad des Natriumbikarbonats 0.9 angenommen worden. Weiter sei bemerkt, daß eine gesättigte wäßrige Kohlensäurelösung  $1/22$  molar ist = 0.045-molar. Wenn also soviel Salzsäure hinzugefügt worden ist, bis diese Konzentration erreicht ist, muß bei weiterer Säurezugabe die  $H_2CO_3$ -Konzentration gerechnet werden.



Tabelle 1.

Gemische Bikarbonat <i>a</i> und Salzsäure <i>b</i>	$p_H$ berechnet	$p_H$ bestimmt
50 <i>a</i> + 1 <i>b</i>	8.48	8
50 <i>a</i> + 2.5 <i>b</i>	7.8	7.7
50 <i>a</i> + 5 <i>b</i>	7.43	7.3
50 <i>a</i> + 10 <i>b</i>	7.08	7.0
50 <i>a</i> + 15 <i>b</i>	6.84	6.7
50 <i>a</i> + 20 <i>b</i>	6.66	6.4
50 <i>a</i> + 25 <i>b</i>	6.52	—
50 <i>a</i> + 30 <i>b</i>	6.43 (6.3)	6.2
50 <i>a</i> + 35 <i>b</i>	6.3 (6.16)	6
50 <i>a</i> + 40 <i>b</i>	6.1 (5.93)	5.8
50 <i>a</i> + 45 <i>b</i>	5.87 (5.56)	—

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen den berechneten Wert, wenn angenommen wird, daß die Kohlensäure in den Gemischen einige Zeit in übersättigter Lösung bleibt.

In untenstehender Tabelle 2 habe ich die berechneten und bestimmten Wasserstoffexponenten von Gemischen von Bikarbonat und Kohlensäure angegeben, welche beide 0.0057-n. waren. Die Natriumbikarbonatlösung war von einem ganz reinen Präparate von KAHLBAUM hergestellt worden. Die Stärke der Kohlensäurelösung war unter bestimmten Vorsorgen durch Titration mit Lauge auf Phenolphthalein bestimmt worden.

Tabelle 2.

Gemische Bikarbonat <i>a</i> und Kohlensäure <i>b</i>	$p_H$ berechnet	$p_H$ bestimmt
10 <i>a</i> + 1 <i>b</i>	7.53	7.6
10 <i>a</i> + 2 <i>b</i>	7.22	7.3
10 <i>a</i> + 3 <i>b</i>	7.05	7.17
10 <i>a</i> + 4 <i>b</i>	6.93	7.0
10 <i>a</i> + 5 <i>b</i>	6.82	6.92
10 <i>a</i> + 10 <i>b</i>	6.52	6.65
10 <i>a</i> + 20 <i>b</i>	6.22	6.4
10 <i>a</i> + 50 <i>b</i>	5.83	5.9
10 <i>a</i> + 100 <i>b</i>	5.52	5.6

In nachstehenden Kurven sind die verschiedenen Werte übersichtlich wiedergegeben. Die Ordinaten sind die verschiedenen Wasserstoffexponenten, die Abszissen stellen von 0—10 Gemische der Kohlensäure und des Bikarbonats vor, und zwar ist nur angedeutet worden, wieviel Bikarbonat neben Kohlensäure vorhanden ist, wenn das totale Volumen 10 ist. Kurve I stellt die Gemische 0.0057-n. Lösungen vor, Kurve II Gemische von 0.1-n. Natriumbikarbonat

und Kohlensäure, deren Werte man also bei einer Titration des Bikarbonats mit Salzsäure durchgeht und welche oben bestimmt worden sind. Rechts von 10 stellen die Zahlen Gemische vor von 0.1-molarem Natriumbikarbonat und Natriumkarbonat. Die Werte sind von AUERBACH bestimmt worden.

Aus den Tabellen ergibt sich also, daß Methylrot u. a. ganz unbrauchbar ist für die Titration des an Kohlensäure gebundenen

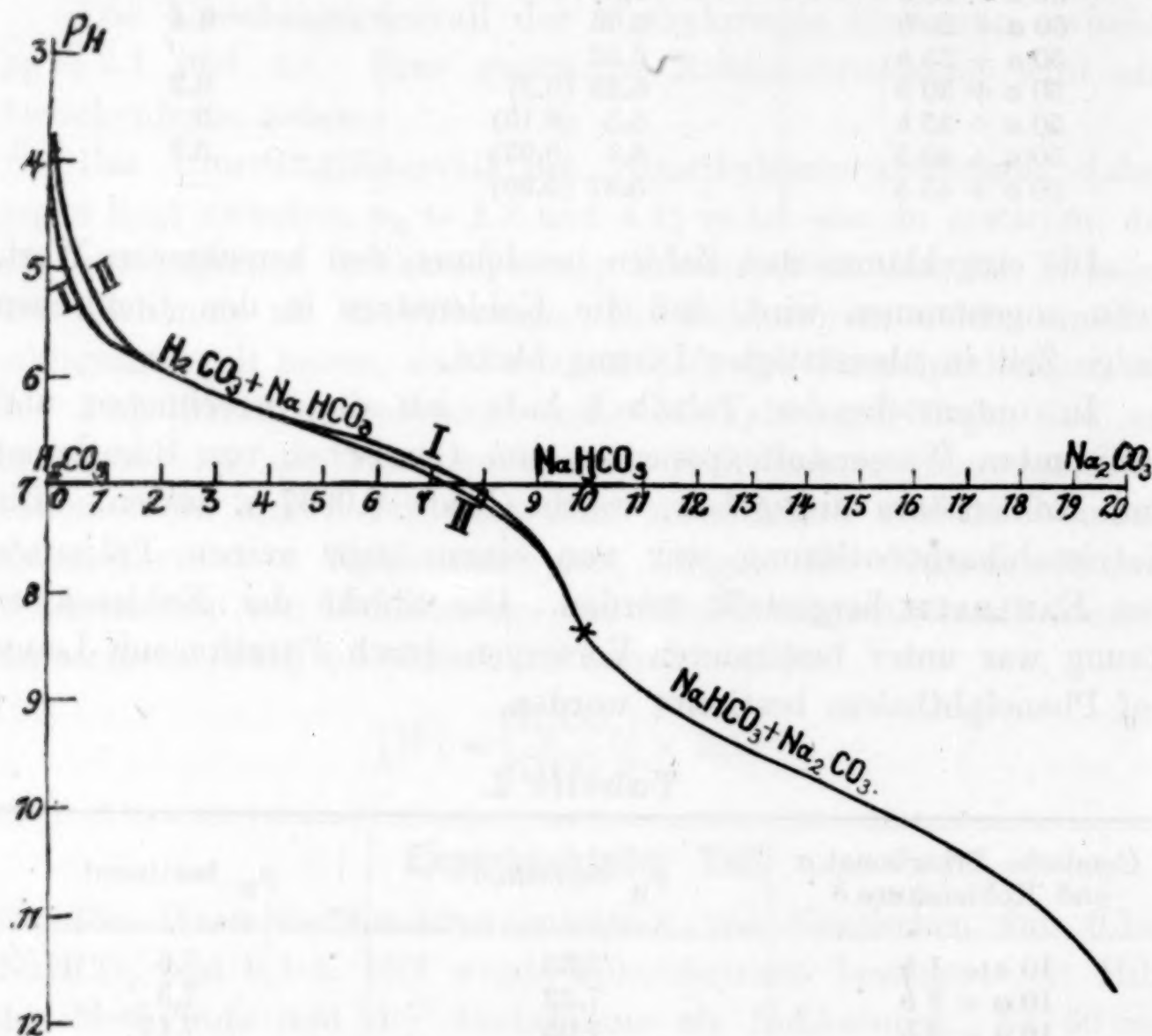


Fig. 1.

Alkalis; auf diese Weise kann man Fehler von mehr als 10% machen. Ebenso sind p-Nitrophenol und Alizarinsulfonsäurenatrium unbrauchbar. Dies ist in neuester Zeit noch bestätigt worden durch eine Arbeit von NORTON und KNOWLESS.<sup>1</sup>

Das Obenstehende ist nun sehr wichtig bei der praktischen Trinkwasseruntersuchung. Im Wasser wird die Wasserstoffionenkonzentration beherrscht durch die verschiedenen Formen der Kohlensäure, und zwar sind die folgenden Kombinationen möglich:

1. Kohlensäure mit Bikarbonat, 2. Bikarbonat mit Karbonat.

<sup>1</sup> NORTON und KNOWLESS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38** (1916) 877.



Am meisten kommt die erste Kombination vor, da Trinkwasser gewöhnlich sauer auf Phenolphthalein reagiert. Die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration ist nun von großer Wichtigkeit, weil sie hauptsächlich die Metalle und Mörtelmaterial angreifende Eigenschaften des Wassers bedingt (aggressive Kohlensäure). Die Bestimmung der Reaktion des Wassers geschieht noch sehr häufig mit Rosolsäurelösung als Indikator (PETTENKOFERSches Reagens). Das Umwandlungsintervall der Rosolsäure liegt zwischen den Exponenten 6.9 und 8.0; sie ist jedoch kein angenehmer Indikator, weil die Farbe der Lösung stark von der Konzentration des Indikators abhängig ist. Viel besser zu diesem Zwecke geeignet ist Neutralrot, das ein Intervall zwischen 6.80 und 8.0 hat und zudem sehr gut brauchbar ist, um den Wasserstoffexponenten des Wassers zwischen diesen Konzentrationen zu bestimmen. So gab das Utrechter Leitungswasser mit Neutralrot eine gelbrote Farbe, welche übereinstimmte mit einem  $p_H = 7.2$ . Wenn man diesen Indikator nun ganz allgemein anwenden will, so muß man bedenken, daß er nicht brauchbar ist um freie Kohlensäure im destillierten Wasser anzuzeigen; dieses färbt den Indikator natürlich stets auf seine saure Tinte. Nur in Gemischen von Bikarbonat-Kohlensäure gibt der Indikator zuverlässige Resultate.

WINKLER<sup>1</sup> hat vorgeschlagen, Alizarinsulfosäurenatrium anzuwenden, das ein großes Umschlagsintervall hat. Die Empfindlichkeit auf freie Kohlensäure ist in diesem Falle jedoch ein wenig kleiner als mit Neutralrot.

Im allgemeinen wird die Anwesenheit der freien Kohlensäure schon angezeigt durch die saure Reaktion auf Phenolphthalein. Die quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure soll nach einer genauen Vorschrift ausgeführt werden. Man hat nämlich konstatiert, daß die Reaktion zwischen Kohlensäure und Basen, bzw. zwischen Karbonaten und Säuren nicht ganz momentan stattfindet. Der Neutralisationsprozeß muß Zeit haben, abzulaufen.<sup>2</sup> Hierdurch wird das altbekannte Abblasen der Phenolphthaleinlösungen bei Titrierungen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten erklärt. Der größte Teil der Kohlensäure ist in wäßriger Lösung nicht als  $H_2CO_3$  vorhanden, sondern als Anhydrid, und nun läuft folgende Reaktion:  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$  und  $CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3'$  sehr langsam ab.

<sup>1</sup> WINKLER, *Chem.-Ztg.* 1914.

<sup>2</sup> VORLÄNDER und STRUBE, *Ber.* 46 (1913), 172; THIEL, *ibid.* 46 (1913), 241; 867.

THIEL und STROHECKER<sup>1</sup> zeigten, daß bei 4° C. nur 0.67% der totalen Menge Kohlensäure als  $\text{H}_2\text{CO}_3$  anwesend ist, und daß die letztere bei der von ihnen angewendeten Konzentration für 91% in Ionen gespalten war. Die auf die gebräuchliche Weise bestimmte Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist also die scheinbare, denn bei ihrer Berechnung wird die totale Menge  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  gleich der totalen Menge Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) angenommen; die wahre Dissoziationskonstante ist also weit größer und wurde von obengenannten Autoren gleich  $5 \times 10^{-4}$  gefunden. Kohlensäure ist also eine ziemlich starke Säure (Oxyameisensäure).

Über die Titration der freien Kohlensäure ist schon sehr viel Literatur erschienen. Wenn man jedoch die Wasserstoffionenkonzentration kolorimetrisch bestimmt hat und die Bikarbonatkonzentration durch Titrieren gefunden hat, kann man die Menge freier Kohlensäure einfach berechnen.

Bei der Titration der freien Kohlensäure mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator ist die Menge des letzteren von großer Wichtigkeit. NOLL<sup>2</sup> war der erste, welcher hierauf aufmerksam machte. TILLMANNS und HEUBLEIN<sup>3</sup> und auch WINKLER<sup>4</sup> haben dies bestätigt, sie schreiben jedoch eine verschiedene Menge Phenolphthalein vor. Für die Titration der Kohlensäure nach TILLMANNS und HEUBLEIN (l. c.) arbeitet man so, daß man zu 200 ccm Wasser 1 ccm 0.0035%iges Phenolphthalein hinzufügt und mit Kalkwasser, Natronlauge oder Natriumkarbonat titriert, bis die Rosafärbung nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet. WINKLER (l. c.) hat gezeigt, daß die Methode auch anwendbar ist bei Wässern mit hoher Karbonathärte, wenn man nämlich auf 100 ccm Wasser 1 ccm 1%iges Phenolphthalein zusetzt. Für die Härte muß eine Korrektur angebracht werden, welche WINKLER empirisch bestimmt hat.

Ich habe auch noch einmal festgestellt, welche Menge Indikator am geeignetsten ist bei Titration der Kohlensäure neben Natriumbikarbonat (bei Abwesenheit von Calcium und Magnesium). Angewendet wurde eine 0.001-n. Lösung von ganz reinem Natriumkarbonat in Leitfähigkeitswasser. 100 ccm verbrauchten bei richtiger Titration auf Dimethylaminoazobenzol 10.08 ccm 0.1-n. Salz-

<sup>1</sup> THIEL und STROHECKER, *ibid.* 47 (1914), 945.

<sup>2</sup> NOLL, *Zeitschr. angew. Chem.* 24 (1911), 874.

<sup>3</sup> TILLMANNS und HEUBLEIN, *Zeitschr. f. Unt. d. Nahr. u. Genußm.* 24 (1912), 429.

<sup>4</sup> WINKLER, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 53 (1914), 746.



säure. Zu 100 ccm Lösung wurden nun stets in gut abschließbaren Flaschen von 125 ccm schnell 7.5 ccm 0.1-n. HCl hinzugegeben. Nach einigen Augenblicken wurde mit 0.1-n. Natronlauge auf verschiedene Mengen Phenolphthaleine zurücktitriert, bis die Rosafärbung nach 5 Minuten nicht mehr verschwand. Nach Mc BAIN (l. c.) erfordert die Neutralisation bei gewöhnlicher Temperatur etwa 15 Minuten, jedoch ist der größte Teil der langsamen Neutralisation schon in einer Minute abgelaufen.

Tabelle 3.

Phenolphthaleinzusatz 1 %	ccm 0.1 n. Lauge bis zur Neutralisation			Freie Kohlensäure gefunden	Freie Kohlensäure berechnet
0.04 ccm	2.8,	2.8,	2.75	123.2 mgr pl.	110 mgr hl.
0.1 „	2.48,	2.50	—	110.0 „ „	110 „ „
0.25 „	2.40,	2.38	—	105.6 „ „	110 „ „
0.5 „	2.30,	2.32	—	101.2 „ „	110 „ „

Auch mit anderen Konzentrationen Bikarbonat-Kohlensäure erwies sich, daß 0.1 ccm 1%ige Phenolphthaleinlösung per 100 ccm Flüssigkeit die besten Resultate ergab. Außerdem habe ich nicht einen solchen großen Einfluß von Calcium und Magnesium beobachtet, wie WINKLER angibt.

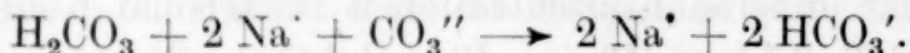
#### Titration von Alkalikarbonat bis Bikarbonat.

KÜSTER (l. c.) bemerkte zuerst, daß man Natriumkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Phenolphthalein titrieren kann, wegen der Mangelhaftigkeit des Umschlages. Für die Bestimmung von Karbonat in Lauge bevorzugt er denn auch die Methode WINKLERS vor der von LUNGE.

Wenn man Alkalikarbonat bei gewöhnlicher Temperatur mit Säure auf Phenolphthalein titriert, findet man außer falschen Resultaten auch stark wechselnde Zahlen. Dies kommt daher, weil der Umschlag des Phenolphthaleins, welcher sehr unscharf ist, auch noch stark durch die Menge des Indikators und die Schnelligkeit, womit man titriert, beeinflußt wird. Je schneller man titriert, um so mehr Säure soll zugegeben werden bevor die Farbe des Phenolphthaleins verschwunden ist; also um so größer wird der Fehler. Die Erklärung ist einfach folgende:

Die eintropfende Säure reagiert durch örtliches Übermaß mit dem entstandenen Bikarbonat unter Bildung von Kohlensäure und Natriumchlorid. Wie schon früher bemerkt worden ist, reagiert

Kohlensäure sehr langsam mit Hydroxylionen, also auch mit dem Überschuß von Karbonat, der in der Flüssigkeit ist. Weil nun die zugefügte Säure umgesetzt wird in die viel schwächere Kohlensäure, so wird die Reaktion auf Phenolphthalein nicht beim theoretisch berechneten Punkte umschlagen, sondern später. Den Beweis für diese Erklärung liefert man, wenn man zu einer Natriumkarbonatlösung ein wenig mehr Säure hinzufügt, als nötig ist für die Umsetzung zu Bikarbonat, und gleich darauf die Leitfähigkeit der Flüssigkeit bestimmt, und dies nach einiger Zeit wiederholt. Ich bemerkte, daß die Leitfähigkeit nur die ersten 5 Minuten stieg, danach ein wenig kleiner wurde, um nach 15 Minuten konstant zu werden. Dies stimmt mit dem Obenstehenden. Gleich nach dem Zufügen der Säure war freie Kohlensäure neben Karbonat in der Flüssigkeit anwesend. Die Kohlensäure wird nun sehr langsam durch das Karbonat neutralisiert, wodurch mehr Ionen entstehen, und das Leitvermögen steigt:



Daß die Leitfähigkeit später ein wenig heruntersinkt, wird wohl durch die Verflüchtigung weniger Kohlensäure verursacht werden.

Um die Titration von Karbonat auf Phenolphthalein bei gewöhnlicher Temperatur möglich zu machen, schlugen LUNGE und LOHÖFER<sup>1</sup> vor, auf jedes Molekül  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3.5 Mol. Natriumchlorid hinzuzusetzen. Nach den genannten Autoren wird die Titration dann genügend scharf. Ich habe dies nicht bestätigen können, sogar nicht, wenn größere Mengen Chloride oder Neutralsalze hinzugefügt wurden.

Ein besseres Resultat erhielt ich nach der Zugabe von Glyzerin, welches die Dissoziation des Bikarbonats zurückdrängt. Wahrscheinlich beruht es auch auf der Verminderung der Dissoziation des Phenolphthaleins. In untenstehender Tabelle sind die auf verschiedene Weisen erhaltenen Resultate angegeben. Unter A sind die Titerzahlen angegeben worden, welche unter verschiedenen Umständen durch Titration von 0.3060-n. Natriumkarbonat auf Phenolphthalein erhalten waren.

10 ccm der Lösung nahmen auf Dimethylaminoazobenzol 30.60 ccm 0.1-n. HCl, so daß die rechte Titerzahl auf Phenolphthalein 15.30 ccm 0.1-n. ist.

<sup>1</sup> LUNGE und LOHÖFER, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1901.



Unter B sind die gleichen Zahlen als unter A angegeben worden, nur sind sie hier erhalten durch Titration von 25 ccm  $\pm$  0.1-n. Natriumkarbonatlösung. 25 ccm nahmen auf Dimethylaminoazobenzol 24.70 ccm 0.1-n. Salzsäure, so daß die rechte Titerzahl für 25 ccm der Lösung 12.35 ccm 0.1-n. Säure ist.

Tabelle 4.

	A Richtige Zahl ist 15.3	B Richtige Zahl ist 12.35
1. Mit 3 Tropfen Phenolphthalein schnell titriert bis farblos mit 0.1-n. HCl . . .	16.8; 17; 17.8	13.55; 14.02
2. Wie 1, nur mit 0.1-n. HSO <sub>4</sub> . . . . .	16.8; 17.3	—
3. Wie 1, aber sehr langsam titriert . . .	—	13.15
4. Mit 1 Tropfen Phenolphthalein langsam titriert . . . . .	—	13.07
5. Mit 3 Tropfen Phenolphthalein und 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung, langsam titriert . . . . .	16.5	13.1
6. Wie 5, nur mit 3.5 Mol NaCl auf 1 Mol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	16.6	13.14
7. Wie 5, nur mit 10 ccm gesättigter NaNO <sub>3</sub> -Lösung . . . . .	16.5	—
8. Wie 5, nur mit 3 g Natriumsulfat . . .	17.5	—
9. Wie 5, nur mit 10 ccm neutralem Glycerin	15.42; 15.55	12.69
10. Wie 9, nur mit 1 Tropfen Phenolphthalin . . . . .	15.45	12.60

Glycerin hat obendrein noch den Vorteil, daß man die Titration fortsetzen kann auf Dimethylaminoazobenzol; man findet auf diese Weise dieselbe Titerzahl als ohne Glycerin, während man bei Gegenwart neutraler Salze, keine richtigen Resultate erhält, da sie die Farbe des Indikators in einer gesättigten Kohlensäurelösung beeinflussen, und zwar vergrößern sie scheinbar die Dissoziationskonstante der Kohlensäure, so daß der Umschlag zu früh da ist.

Wenn man langsam titriert, so erhält man bei Zugabe von Glycerin noch die besten Resultate. Der Einfluß des Glycerins ist auch nachweisbar an einer 0.1-n. Natriumbikarbonatlösung. Durch Zugabe eines Viertels des Volumens neutralen Glycerins verschwindet die Farbe auf Phenolphthalein, so daß dies vielleicht auch ein Mittel sein würde, um Karbonat in Bikarbonat anzuzeigen. Jedoch ändert die Hydroxylionenkonzentration durch die Zugabe von Karbonat sich anfänglich nur sehr wenig, wodurch der Umschlag auf Phenolphthalein unscharf bleibt.

**Zusammenfassung der Ergebnisse.**

1. Es wurden die Gleichgewichte zwischen Kohlensäure und Bikarbonat einerseits und Bikarbonat-Karbonat andererseits berechnet und hieraus und experimentell die Neutralisationskurve der Kohlensäure als ein- und zweibasische Säure konstruiert:

2. Aus dem kolorimetrisch ermittelten Wasserstoffexponenten und der titrierten Bikarbonatmenge kann die Menge der freien Kohlensäure einfach berechnet werden:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{3.04 \times 10^{-7}}.$$

3. Der empfindlichste Indikator zum Nachweis freier Kohlensäure neben Bikarbonat ist Phenolphthalein. Dabei liefert Neutralrot auch sehr gute Resultate.

4. Freie Kohlensäure kann neben Bikarbonat bestimmt werden, indem man zu 100 ccm 0.1 ccm 1%iges Phenolphthalein hinzufügt und mit 0.1-n. Lauge titriert, bis die Rosafärbung nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet.

5. Alkalikarbonat kann ziemlich genau bis Bikarbonat titriert werden, wenn man zu 25 ccm Flüssigkeit 10 ccm neutrales Glyzerin und einen Tropfen 1%iges Phenolphthalein hinzusetzt und langsam unter Schütteln bis farblos titriert.

**Utrecht, Pharmac. Labor. der Ryks Univ., Februar 1917.**

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1917.



## **Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.**

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN'T HOFF-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung sich bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften befindet, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt:

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; S. HOOGWERFF; A. SMITS; E. H. BÜCHNER, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN'T HOFF-Stiftung“ angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1918 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 3000 Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch

machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „VAN'T HOFF-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Kommission der „VAN'T HOFF-Stiftung“,

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender,

E. H. BÜCHNER, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1917.